

明 細 書

アルデヒド抑制剤組成物およびポリアセタール樹脂組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、アルデヒド生成源からのアルデヒド類の発生を効率よく低減又は抑制する抑制剤組成物、この抑制剤組成物を配合したポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに前記ポリアセタール樹脂組成物で形成された成形品に関する。

背景技術

- [0002] 近年、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド及びアクロレインなどのアルデヒド類は、環境や健康へ悪影響を及ぼす因子の一つとして、注目されている。従来、これらのアルデヒド類は、接着剤や樹脂(フェノール樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、ポリアセタール樹脂など)の原料、防腐剤などとして使用されている。また、ポリエステル樹脂(ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレートなど)の酸化により、原料である重合モノマーの酸化物であるアセトアルデヒドやアクロレインが生成することが知られている。そのため、製品からアルデヒド類が放散したり、製品が液体に接触することにより、アルデヒド類が液体に溶出し、周辺環境を汚染することが懸念されている。特に、製品が酸化や加熱などにより劣化又は分解すると、アルデヒドの発生量は多くなる。
- [0003] このようなアルデヒド類の発生を抑制するための抑制剤としては、従来より、尿素化合物、アミノトリアジン化合物、ヒドラジド化合物、ポリアミドなどの塩基性窒素化合物が有効であることが知られている。これらの従来の抑制剤の中では、ヒドラジド化合物(特に、カルボン酸ヒドラジド)がアルデヒド類の抑制能力が高いことが知られている。例えば、特開平10-36681号公報(特許文献1)には、ヒドラジド化合物(モノヒドラジド化合物、ジヒドラジド化合物、ポリアクリル酸ヒドラジドなど)と合成樹脂とを含む消臭性組成物が、アセトアルデヒドやホルムアルデヒド等のアルデヒド類の消臭に顕著な効果を有すること、及びこの消臭効果が長期間に亘って持続することが開示されている。また、特開平4-345648号公報(特許文献2)には、モノカルボン酸ヒドラジド、ジカルボン酸ヒドラジド、ポリアクリル酸ポリヒドラジドなどのヒドラジド化合物をポリアセタ

ール樹脂に含有させると、樹脂組成物からのホルムアルデヒド臭を低減できることが開示されている。

[0004] しかし、カルボン酸ヒドラジドはアルデヒド類の抑制能力がある程度高いものの、アルデヒド類の危険性が注目されるにつれ、更に高いレベルでアルデヒド類の発生を抑制することが求められている。また、カルボン酸ヒドラジドは、熱の作用や他の化学物質との共存下で、変色を起こす場合があり、製品の品質や外観を損なう。

特許文献1:特開平10-36681号公報(請求項1、段落番号[0011]、[0017]及び[0024])

特許文献2:特開平4-345648号公報(請求項1、段落番号[0001]、[0009]～[0012])

発明の開示

発明が解決しようとする課題

[0005] 従って、本発明の目的は、カルボン酸ヒドラジドのアルデヒド捕捉能を高めて、アルデヒド生成源からのアルデヒドの発生を効率よく抑制できるアルデヒド抑制剤組成物を提供することにある。

[0006] 本発明の他の目的は、ポリアセタール樹脂又は成形品を変色させることなく、樹脂又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を顕著に抑制できるポリアセタール樹脂組成物及びその製造方法、並びに成形品を提供することにある。

[0007] 本発明のさらに他の目的は、少量の添加でも、ポリアセタール樹脂からアルデヒドが発生するのを効率よく抑制できるアルデヒド抑制剤組成物及びポリアセタール樹脂組成物を提供することにある。

[0008] 本発明の別の目的は、変色及びホルムアルデヒドの発生が抑制されたポリアセタール樹脂成形品を提供することにある。

[0009] 本発明のさらに別の目的は、ポリアセタール樹脂及び成形品からのホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制するとともに、耐候(光)性、耐衝撃性、(低)光沢性、摺動性などの特性が改善されたポリアセタール樹脂組成物及び成形品を提供することにある。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者は、上記の目的を達成する為、アルデヒドの抑制剤であるカルボン酸ヒド

ラジドに関して、一連の抑制助剤の探索検討を行なった結果、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩が、カルボン酸ヒドラジドに起因して樹脂を変色させることなく、カルボン酸ヒドラジドのアルデヒド抑制能力を顕著に向上させること、さらには、カルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを含む抑制剤組成物をポリアセタール樹脂に配合すると、ポリアセタール樹脂の成形品から発生するホルムアルデヒドを顕著に抑制できることを見出し、本発明を完成した。

[0011] すなわち、本発明のアルデヒド抑制剤組成物は、アルデヒド生成源からアルデヒドの発生を抑制するための抑制剤組成物であって、カルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを含んでいる。前記カルボン酸ヒドラジドは、炭化水素系カルボン酸ヒドラジド(脂肪族カルボン酸ヒドラジド、脂環族カルボン酸ヒドラジド、芳香族カルボン酸ヒドラジド、ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジド)、ヘテロ原子含有基を有するカルボン酸のヒドラジド、及びポリマー型カルボン酸ヒドラジド(カルボキシル基を有するポリマーの酸ヒドラジド)などであってもよい。前記ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩は、ヒドロキシ脂肪族多価カルボン酸(クエン酸、リンゴ酸又は酒石酸などのヒドロキシC₃₋₂₂脂肪族ジ乃至テトラカルボン酸など)と、アルカリ金属、アルカリ土類金属(Mg、Caなど)、周期表第3A族金属、4A族金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属及び4B族金属から選択された少なくとも一種の金属との塩であってもよい。抑制剤組成物において、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩の割合は、カルボン酸ヒドラジド1重量部に対して、0.01〜100重量部程度であってもよい。また、前記抑制剤組成物は吸着剤及び樹脂から選択された少なくとも一種を含んでいてもよい。前記抑制剤組成物においては、少なくとも前記カルボン酸ヒドラジドと前記ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを含むアルデヒド抑制剤成分が、基材に保持又は担持されていてもよい。

[0012] 本発明には、ポリアセタール樹脂と前記アルデヒド抑制剤組成物とを含むポリアセタール樹脂組成物及びこの樹脂組成物で形成された成形品も含まれる。前記樹脂組成物において、ポリアセタール樹脂のペレットとアルデヒド抑制剤組成物又はアルデヒド抑制剤組成物を含むマスターバッチとが共存していてもよい。前記樹脂組成物は、さらに、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候(光)安定剤、耐衝撃性改

良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤及び充填剤から選択された少なくとも一種を含んでいてもよい。前記成形品は、自動車部品、電気・電子部品（電気及び／又は電子部品）、建材・配管部品（建材及び／又は配管部品）、生活・化粧品用部品（生活及び／又は化粧品用部品）並びに医用部品などであってもよい。

- [0013] 本発明には、ポリアセタール樹脂と前記アルデヒド抑制剤組成物とを押出機を用いて溶融混合する樹脂組成物の製造方法において、(a) 少なくともカルボン酸ヒドラジドを押出機のサイドフィード口からフィードして混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法及び(b) 前記押出機における平均滞留時間が300秒以下であるポリアセタール樹脂組成物の製造方法も含まれる。

発明の効果

- [0014] 本発明のアルデヒド抑制剤組成物は、カルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを組み合わせるので、カルボン酸ヒドラジドのアルデヒド捕捉能を高めて、アルデヒド生成源に隣接又は混合することなどにより前記生成源からのアルデヒドの発生を効率よく抑制でき、周辺環境（作業環境、使用環境など）を大きく改善できる。また、前記抑制剤組成物を含むポリアセタール樹脂組成物では、上記抑制剤組成物における特定の組合せにより、カルボン酸ヒドラジドを用いているにも拘わらず、押出加工及び／又は成形加工に伴う高温加工条件下で加工しても、ポリアセタール樹脂又は成形品の変色を防止して成形品の品質を向上できるとともに、樹脂又は成形品からのホルムアルデヒドの発生を極めて低レベルに抑制することができる。さらに、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩を用いることによりカルボン酸ヒドラジドのアルデヒド捕捉能を大幅に向上できるので、抑制剤組成物を少量添加するだけで、ポリアセタール樹脂からアルデヒドが発生するのを効率よく抑制することができる。また、他の添加剤（耐候（光）安定剤、耐衝撃性改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤、充填剤など）を添加すると、ポリアセタール樹脂及び成形品からのホルムアルデヒドの発生量を極めて低レベルに抑制しつつ、耐候（光）性、耐衝撃性、（低）光沢性、摺動性などの特性が改善されたポリアセタール樹脂組成物及び成形品を提供することもできる。

発明の詳細な説明

[0015] [アルデヒド抑制剤組成物]

本発明のアルデヒド抑制剤組成物は、カルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とで構成されている。

[0016] (カルボン酸ヒドラジド)

カルボン酸ヒドラジドとしては、分子中にヒドラジノカルボニル基 $[-C(=O)NHNH_2]$ を少なくとも1つ有していればよく、種々のカルボン酸ヒドラジドが使用できる。

[0017] カルボン酸ヒドラジドを形成するカルボン酸は、一価のカルボン酸(モノカルボン酸)であってもよく、多価カルボン酸、例えば、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸などのポリカルボン酸であってもよい。カルボン酸ヒドラジドにおけるヒドラジノカルボニル基の数も特に制限されず、対応するカルボン酸の少なくとも一部のカルボキシル基がヒドラジド化されていればよく、全てのカルボキシル基がヒドラジド化されていてもよい。例えば、ポリカルボン酸のヒドラジドの場合、ポリカルボン酸のモノ又はポリヒドラジド(例えば、ジカルボン酸のモノ又はジヒドラジド、トリカルボン酸のモノ乃至トリヒドラジドなど)であってもよい。

[0018] カルボン酸ヒドラジドは、炭化水素系カルボン酸ヒドラジド(例えば、脂肪族カルボン酸ヒドラジド、脂環族カルボン酸ヒドラジド、芳香族カルボン酸ヒドラジド、ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジドなど)、ヘテロ原子含有基を有するカルボン酸のヒドラジド、及びポリマー型カルボン酸ヒドラジド(カルボキシル基を有するポリマーの酸ヒドラジドなど)のいずれであってもよい。前記ヘテロ原子含有基を有するカルボン酸は、ヘテロ原子として、窒素、酸素及びイオウ原子から選択された少なくとも一種を含んでいてもよい。ヘテロ原子含有基は、鎖状又は環状のいずれであってもよい。

[0019] 前記炭化水素系カルボン酸ヒドラジドのうち、脂肪族カルボン酸ヒドラジドとしては、例えば、モノカルボン酸ヒドラジド[ラウリン酸、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、リノール酸などの置換基(ヒドロキシル基など)を有していてもよい飽和又は不飽和 C_{2-40} 脂肪族モノカルボン酸のモノヒドラジドなど]、多価カルボン酸ヒドラジド[脂肪族ポリカルボン酸のモノ又はポリヒドラジド、例えば、飽和 C_{2-40} 脂肪族ジカルボン酸(シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ヘキサデカン二酸、エイコサン二酸など)、不

飽和 C_{4-40} 脂肪族ジカルボン酸(イタコン酸、ソルビン酸、7, 11-オクタデカジエン-1, 18-ジカルボン酸など)などのモノ又はジヒドラジドなど]、ヒドロキシカルボン酸(乳酸、D-体、L-体又はDL-体のリンゴ酸、D-体、L-体、DL-体又はメソ体の酒石酸、クエン酸などのモノ又はポリヒドロキシ C_{4-20} モノ又はポリカルボン酸など)のヒドラジドなどが挙げられる。なお、多価カルボン酸のヒドラジドには、多価カルボン酸エステルヒドラジド、例えば、アジピン酸モノメチルエステルヒドラジド、セバシン酸モノメチルエステルヒドラジド、ドデカン二酸モノメチルエステルヒドラジドなどのジカルボン酸モノ C_{1-4} アルキルエステルヒドラジドなども含まれる。また、前記ポリカルボン酸ヒドラジドにおいて、一部のヒドラジノ基($-NHNH_2$)はヒドラゾン化されていてもよい。このようなヒドラジドには、例えば、ジカルボン酸ジヒドラジドのモノケトンヒドラゾン(例えば、アジピン酸ジヒドラジドのモノアセトンヒドラゾンなど)などが含まれる。これらのうち、炭素数2-20程度の脂肪族カルボン酸ヒドラジド(C_{2-20} 飽和カルボン酸ヒドラジド、 C_{4-20} 不飽和カルボン酸ヒドラジド、ヒドロキシ C_{4-20} ポリカルボン酸ヒドラジドなど)が好ましい。

[0020] 脂環族カルボン酸ヒドラジドとしては、モノカルボン酸ヒドラジド(シクロヘキサンカルボン酸、シクロヘキセンカルボン酸などの飽和又は不飽和 C_{5-8} 脂環族モノカルボン酸のヒドラジドなど)、多価カルボン酸ヒドラジド類(1, 2-, 1, 3-又は1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、シクロヘキサントリカルボン酸などの飽和又は不飽和 C_{5-8} 脂環族ポリカルボン酸のモノ又はポリヒドラジドなど)などが挙げられる。これらの脂環族カルボン酸ヒドラジドは、脂環族環上に置換基を有していてもよい。

[0021] カルボン酸ヒドラジドとしては、モノカルボン酸ヒドラジド類[芳香環上に置換基を有していてもよい安息香酸及び α -又は β -ナフトエ酸などの C_{6-10} アレーンモノカルボン酸のヒドラジドなど]、多価カルボン酸ヒドラジド類[イソフタル酸モノ又はジヒドラジド、テレフタル酸モノ又はジヒドラジド、1, 2, 4-ベンゼントリカルボン酸モノ乃至トリヒドラジド、ピロメリット酸モノ乃至テトラヒドラジド、1, 4-又は2, 6-ナフタレンジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸のモノ乃至テトラヒドラジドなどの C_{6-10} アレーンポリカルボン酸モノ又はポリヒドラジド;ビス C_{6-10} アレーンポリカルボン酸のモノ又はポリヒドラジド、例えば、3, 3'-、3, 4'-又は4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ビス(カルボキシフェニル)直鎖

又は分岐鎖状C₁₋₄ アルカン(ジフェニルメタンジカルボン酸、ジフェニルエタンジカルボン酸など)、ビス(カルボキシフェノキシ)直鎖又は分岐鎖状C₁₋₄ アルカン(ジフェノキシエタンジカルボン酸など)、ジフェニルケトンジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸; 4, 4'-ターフェニルジカルボン酸、4, 4'''-クォーターフェニルジカルボン酸などのジカルボン酸のモノ又はジヒドラジド]などが挙げられる。なお、芳香族ポリカルボン酸ヒドラジドには、芳香族ポリカルボン酸エステルヒドラジド、例えば、イソフタル酸モノメチルエステルヒドラジド、2, 6-ナフタレンジカルボン酸モノメチルエステルヒドラジド、4, 4'-ジフェニルジカルボン酸モノメチルエステルヒドラジドなどの芳香族ジカルボン酸モノC₁₋₄ アルキルエステルモノヒドラジドも含まれる。

[0022] これらの芳香族カルボン酸ヒドラジドは、芳香環上に置換基を有していてもよい。置換基を有する芳香族カルボン酸ヒドラジドの具体例としては、例えば、置換安息香酸(o-, m-又はp-メチル安息香酸、2, 4-, 3, 4-, 3, 5-又は2, 5-ジメチル安息香酸、4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチル安息香酸、4-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ブチル安息香酸、4-ヒドロキシ-3-フェニル安息香酸、4-アセトキシ-3-フェニル安息香酸、4-フェニル安息香酸、4-(4'-ビフェニル)安息香酸、o-, m-又はp-ヒドロキシ安息香酸、o-, m-又はp-アセトキシ安息香酸など)のヒドラジド、置換 α -又は β -ナフトエ酸ヒドラジド(3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジド、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸ヒドラジドなど)などが挙げられる。

[0023] ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジドとしては、鎖状飽和(又は水添)ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジド(鎖状飽和(又は水添)リノールダイマー酸モノ又はジヒドラジドなど)、鎖状不飽和ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジド(鎖状リノレンダイマー酸モノ又はジヒドラジドなど)などの鎖状飽和又は不飽和ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジド; 環状飽和(又は水添)ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジド(環状飽和(又は水添)リノールダイマー酸モノ又はジヒドラジドなど)、環状不飽和ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジド(環状不飽和リノールダイマー酸、環状不飽和オレインダイマー酸、環状不飽和リノレンダイマー酸などのモノ又はジヒドラジドなど)などの環状飽和又は不飽和ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジドなどが挙げられる。ダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジドとしては、飽和又は不飽和鎖状C₂₀₋₆₀ ダイマー酸ヒドラジド(鎖状C₂₀₋₄₀ ダイマー酸

モノ又はジヒドラジドなど)、飽和又は不飽和鎖状C₂₀₋₆₀ トリマー酸ヒドラジド(鎖状C₃₀₋₆₀ トリマー酸モノ乃至トリヒドラジドなど)、飽和又は不飽和環状C₂₀₋₆₀ ダイマー酸ヒドラジド(環状C₂₀₋₄₀ ダイマー酸モノ又はジヒドラジドなど)、飽和又は不飽和環状C₂₀₋₆₀ トリマー酸ヒドラジド(環状C₃₀₋₆₀ トリマー酸モノ乃至トリヒドラジドなど)などを使用してもよい。

[0024] 前記ヘテロ原子含有基を有するカルボン酸のヒドラジドのうち、窒素原子含有基を有する鎖状カルボン酸ヒドラジド(モノ又はポリカルボン酸のヒドラジド)としては、例えば、アミノ酸ヒドラジド(α -、 β -、 γ -又は δ -アミノ酸、例えば、チロシン、ヒスチジン、トリプトファンなどのヒドラジドなど)、イミノ酢酸モノ又はジヒドラジド、ニトリロ三酢酸モノ乃至トリヒドラジド、エチレンジアミン四酢酸モノ乃至テトラヒドラジド、2, 6-ピリジンジカルボン酸モノ又はジヒドラジド、5-8員モノ乃至トリアザシクロアルカン基を有する脂肪族カルボン酸ヒドラジド(イソシアヌル環を有する脂肪族カルボン酸、例えば、1, 3, 5-トリス(2-カルボキシエチル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(3-カルボキシプロピル)イソシアヌレートなどのモノ乃至トリヒドラジドなど)、環状尿素基(環状ウレイド基も含む)を有する脂肪族カルボン酸ヒドラジド(ヒダントイン環を有する脂肪族カルボン酸ヒドラジド、例えば、1, 3-ビス(ヒドラジノカルボニルエチル)-5-イソプロピルヒダントインなど)の他、米国特許第4465830号公報、米国特許第4544733号公報、特開平3-193753号公報、特開昭58-131953号公報、特開昭59-24714号公報、特開昭59-67256号公報、特開昭60-178851号公報、又は特開昭61-183316号公報に記載のカルボン酸ヒドラジドなどが挙げられる。なお、これらのカルボン酸ヒドラジドのうち、不斉炭素を有するカルボン酸ヒドラジド(例えばアミノ酸ヒドラジド)は、L-、D-又はDL-体のいずれであってもよい。これらのカルボン酸ヒドラジドは、例えば、前記複素環上に置換基を有していてもよい。

[0025] 前記ヘテロ原子含有基を有するカルボン酸ヒドラジドのうち、酸素原子含有基を有するカルボン酸ヒドラジド(モノ又はポリカルボン酸のヒドラジド)としては、環状エーテル基を有する脂肪族カルボン酸ヒドラジドが挙げられる。この脂肪族カルボン酸ヒドラジドは、環状エーテル基上に置換基を有していてもよい。このようなカルボン酸ヒドラジドには、ジオキサン環含有カルボン酸ヒドラジド[5-メチロール-5-エチル-2-(1, 1-ジメチル-2-カルボキシエチル)-1, 3-ジオキサンのヒドラジドなど]、テトラオキソ

スピロ環含有カルボン酸のヒドラジド[3, 9-ビス(2-カルボキシエチル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス(2-カルボキシメトキシエチル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス(2-カルボメトキシエチル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-1-カルボキシメチル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-1-カルボキシメトキシメチル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカン、3, 9-ビス(1, 1-ジメチル-1-カルボメトキシメチル)2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンなどのジカルボン酸のモノ又はジヒドラジドなど]などが含まれる。

[0026] ポリマー型カルボン酸ヒドラジドとしては、ポリ(メタ)アクリル酸ヒドラジドの単独又は共重合体(例えば、特開昭53-142496号公報、特開昭54-21493号公報、特開昭54-43254号公報、特開昭56-2306号公報、特開昭58-69232号公報及び特開昭63-49300号公報記載の重合体、市販の「アミノポリアクリルアミド APAシリーズ」大塚化学(株)など)などが挙げられる。

[0027] これらのカルボン酸ヒドラジドは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0028] 前記カルボン酸ヒドラジドのうち、炭化水素系カルボン酸ヒドラジド、特に、脂肪族カルボン酸ヒドラジド(例えば、炭素数2-16程度の脂肪族カルボン酸ヒドラジドなど)、芳香族カルボン酸ヒドラジドが好ましい。

[0029] なお、前記のように、カルボン酸ヒドラジドは、置換基を有していてもよい。このような置換基としては、例えば、直鎖又は分岐鎖状アルキル基(メチル、エチル基など)、ヒドロキシアルキル基(メチロール、エチロール基など)、フェニル基、クミル基、ヒドロキシフェニル基、ヒドロキシ基、アルコキシ基(メキシ、エトキシ基など)、カルボキシル基、アルコキシカルボニル基(メキシカルボニル基など)、アシル基(アセチル基など)、アシルオキシ基(アセトキシ基など)、カルバモイル基又はN-置換カルバモイル基、アミノ基又はN-置換アミノ基(アセトアミノ基など)、ニトリル基などを有していてもよい。置換基の置換位置は特に制限されないが、前記のように、通常、ヒドラジノカルボニル基に結合した炭化水素基(脂肪族基、脂環族環、芳香族環など)やヘテロ原子含有基上に有していてもよい。置換基の個数は、特に制限されず、1-5個、好ましく、

は1〜4個、さらに好ましくは1〜3個程度であつてもよい。

[0030] カルボン酸ヒドラジドの分子量は、特に制限されず、50〜300万程度の広い範囲から選択できる。前記カルボン酸ヒドラジドは、例えば、分子量60〜300程度の低分子量化合物、分子量300〜1000程度の中分子量化合物、分子量1000〜3000程度の高分子量化合物、数平均分子量300〜300万程度の数平均分子量を有する重合体の何れであつてもよい。

[0031] (ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩)

ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩を形成するヒドロキシ多価カルボン酸としては、少なくとも1つのヒドロキシル基を有するポリカルボン酸、例えば、ジカルボン酸、トリカルボン酸、テトラカルボン酸などが挙げられる。ヒドロキシ多価カルボン酸において、ヒドロキシル基の個数は、特に制限されず、例えば、1〜4個、好ましくは1〜3個、さらに好ましくは1又は2個であつてもよい。

[0032] このようなヒドロキシ多価カルボン酸としては、ヒドロキシ多価脂肪族カルボン酸、ヒドロキシ脂環族多価カルボン酸(1, 4-ジカルボキシ-2-ヘキサノールなどのヒドロキシC₅₋₈シクロアルカン-ジ又はトリカルボン酸など)、ヒドロキシ芳香族多価カルボン酸(ヒドロキシベンゼンジカルボン酸などのヒドロキシC₆₋₁₀アレーン-ジ乃至テトラカルボン酸など)などを使用できる。

[0033] 前記ヒドロキシ多価脂肪族カルボン酸としては、特に、タルトロン酸、リンゴ酸、酒石酸、クエン酸、ヒドロキシヘキサデカン二酸などのヒドロキシ脂肪族多価カルボン酸(ヒドロキシC₃₋₂₂脂肪族ジ乃至テトラカルボン酸など)などを使用するのが好ましい。なお、分子内に不斉中心を有するヒドロキシ多価カルボン酸は、D-、L-、DL-体のいずれであつてもよく、またメソ体であつてもよい。

[0034] これらのヒドロキシ多価カルボン酸は、単独で又は二種以上組み合わせて、金属と共に金属塩を形成してもよい。これらの化合物のうち、特に、D-体、L-体、DL-体又はメソ体の酒石酸、D-体、L-体又はDL-体のリンゴ酸、及びクエン酸などのモノ乃至ジヒドロキシC₃₋₁₀脂肪族ジ又はトリカルボン酸などが好ましい。

[0035] 金属塩を形成する金属としては、例えば、アルカリ金属(K、Naなど)、アルカリ土類金属(Mg、Ca、Baなど)、周期表第3A族金属(Yなど)、4A族金属(Tiなど)、5A族

金属(Vなど)、6A族金属(Crなど)、7A族金属(Mnなど)、8族金属(Fe、Ru、Co、Ni、Pdなど)、1B族金属(Cuなど)、2B族金属(Znなど)、3B族金属(Alなど)、4B族金属(Sn、Pbなど)などが挙げられる。金属の価数は特に制限されず、例えば、1〜4価、好ましくは2〜4価、さらに好ましくは2又は3価であってもよい。

[0036] これらの金属のうち、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表第2B族金属、3B族金属、4B族金属、及び8族金属(特に、Mg、Caなどのアルカリ土類金属)が好ましい。

[0037] 前記金属は、単独でヒドロキシ多価カルボン酸と共に金属塩を形成してもよく、複数の金属を組み合わせてヒドロキシ多価カルボン酸とともに複塩を形成してもよい。

[0038] 金属塩は、前記ヒドロキシ多価カルボン酸と金属とを適宜組み合わせて構成できる。なお、金属塩は、正塩であってもよく、部分金属塩である水素塩であってもよい。また、金属塩は、含水塩及び無水塩のいずれであってもよい。このような金属塩の具体例としては、例えば、クエン酸アルカリ土類金属塩[クエン酸マグネシウム $\text{Mg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 、クエン酸水素マグネシウム $\text{MgH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ 、クエン酸カルシウム $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$ 、クエン酸水素カルシウム $\text{CaH}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)$ など]、リンゴ酸アルカリ土類金属塩[リンゴ酸マグネシウム $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_5$ 、リンゴ酸カルシウム $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_5$ 、リンゴ酸水素カルシウム $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_5)_2$ など]、酒石酸アルカリ土類金属塩[酒石酸マグネシウム $\text{MgC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、酒石酸水素マグネシウム $\text{Mg}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ 、酒石酸カルシウム $\text{CaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ 、酒石酸水素カルシウム $\text{Ca}(\text{HC}_4\text{H}_4\text{O}_6)_2$ 、 $\text{CaH}_6(\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6)_4$ など]などが挙げられる。

[0039] 前記金属塩のうち、例えば、ヒドロキシ C_{3-6} 脂肪族ジ又はトリカルボン酸(特にクエン酸)とアルカリ土類金属(特にCa)との塩などが好ましい。これらの中でも、クエン酸カルシウム(クエン酸三カルシウム)、クエン酸マグネシウムが好ましい。また、金属塩としては、含水塩、例えば、クエン酸カルシウムやクエン酸マグネシウムの含水塩(クエン酸三カルシウムの三水塩、四水塩;クエン酸マグネシウムの九水塩、十四水塩など)なども好ましい。

[0040] これらのヒドロキシ多価カルボン酸金属塩は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0041] 本発明のアルデヒド抑制剤組成物において、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩の割

合(重量比)は、カルボン酸ヒドラジド1重量部に対して、0.001〜100重量部(例えば、0.003〜50重量部)、好ましくは0.005〜30重量部、さらに好ましくは0.01〜10重量部(例えば、0.01〜5重量部)程度であつてもよく、通常、0.02〜5重量部(例えば、0.02〜2重量部)程度であつてもよい。

[0042] 本発明のアルデヒド抑制剤組成物は、さらに、吸着剤及び樹脂から選択された少なくとも一種を含んでいてもよい。また、アルデヒド抑制剤組成物において、アルデヒド抑制剤成分は、基材に保持又は担持されていてもよい。本発明の抑制剤組成物には、このような複合組成物も含まれる。

[0043] 前記吸着剤としては、例えば、ゼオライト、シリカゲル、アルミナ、活性炭、セピオライトなどの多孔質吸着剤、シクロデキストリンなどが挙げられる。吸着剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。アルデヒド抑制剤組成物において、少なくとも前記カルボン酸ヒドラジドと前記ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを含むアルデヒド抑制剤成分は、前記吸着剤に、例えば、吸着、インターカレート、包接などにより、担持又は保持されていてもよい。

[0044] 前記樹脂としては、熱可塑性又は熱硬化性樹脂などの各種合成樹脂、例えば、オレフィン系樹脂(ポリエチレン、ポリプロピレンなどのホモポリマーの他、共重合体、例えば、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-塩化ビニル共重合体、エチレン-酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体など)、ハロゲン含有樹脂(ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデンなど)、ビニル系樹脂(ポリ酢酸ビニル、ポリビニルアルコールなど)、アクリル系樹脂((メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸アルキルなどのアクリル系モノマーの単独又は共重合体など)、スチレン系樹脂(ポリスチレンなどの単独重合体の他、共重合体、例えば、AS樹脂、ABS樹脂、AES樹脂、SBR、SBS樹脂、SEBS樹脂など)、ポリエステル(ポリブチレンテレフタレートなどのホモポリエステル又はコポリエステルなど)、ポリカーボネート、ポリアミド、ポリフェニレンオキシド、ポリフェニレンスルフィド、ポリウレタン、エポキシ樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0045] アルデヒド抑制剤組成物において、アルデヒド抑制剤成分は前記樹脂と混合されていてもよく、前記樹脂で構成された繊維及び／又は粒子などにアルデヒド抑制剤成

分が担持又は保持されていてもよい。

[0046] 前記基材としては、木材(天然木材、合板、化粧板など)、紙、繊維、布(織布又は不織布など)、セラミックなどが挙げられる。

[0047] 本発明のアルデヒド抑制剤組成物は、アルデヒド生成源に対して近接(接触、被覆又は包装など)させることによりアルデヒド雰囲気中のアルデヒドを効率よく除去することができ、雰囲気中のアルデヒド濃度を低減できる。また、前記アルデヒド抑制剤組成物は、アルデヒド生成源に含有させて用いることにより、生成源からアルデヒドが発生するのを抑制することができる。なお、アルデヒド生成源の種類は特に制限されず、例えば、アルデヒド類を生成する建材、家具、アルデヒド臭を生成する成分[たばこの喫煙源、アルデヒドを生成する樹脂(フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、グアナミン樹脂、フラン樹脂、キシレン樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエステル樹脂など)など]などが含まれる。

[0048] 本発明のアルデヒド抑制剤組成物は、特にポリアセタール樹脂に配合して用いることにより、ポリアセタール樹脂からホルムアルデヒドが発生するのを効果的に抑制できる。

[0049] [ポリアセタール樹脂組成物]

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、前記アルデヒド抑制剤組成物と、ポリアセタール樹脂とで構成されている。

[0050] (ポリアセタール樹脂)

ポリアセタール樹脂とは、オキシメチレン基($\text{—OCH}_2\text{—}$)を主たる構成単位とする高分子化合物であり、ポリアセタールホモポリマー(例えば、米国デュポン社製、商品名「デルリン」、旭化成(株)製、商品名「テナック4010」など)、オキシメチレン基以外に他のコモノマー単位を含有するポリアセタールコポリマー(例えば、ポリプラスチック(株)製、商品名「ジュラコン」など)が含まれる。コポリマーにおいて、コモノマー単位には、炭素数2〜6程度(好ましくは炭素数2〜4程度)のオキシアルキレン単位(例えば、オキシエチレン基($\text{—OCH}_2\text{CH}_2\text{—}$)、オキシプロピレン基、オキシテトラメチレン基など)が含まれる。コモノマー単位の含有量は、少量、例えば、ポリアセタール樹脂(ポリアセタール樹脂を構成するモノマー単位)全体に対して、0.01〜20モル%、好

ましくは0.03ー15モル% (例えば、0.05ー10モル%)、さらに好ましくは0.1ー10モル%程度の範囲から選択できる。

[0051] ポリアセタールコポリマーは、二成分で構成されたコポリマー、三成分で構成されたターポリマーなどであってもよい。ポリアセタールコポリマーは、ランダムコポリマーの他、ブロックコポリマー、グラフトコポリマーなどであってもよい。また、ポリアセタール樹脂は、線状のみならず分岐構造であってもよく、架橋構造を有していてもよい。さらに、ポリアセタール樹脂の末端は、例えば、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸又はそれらの無水物とのエステル化などにより安定化してもよい。ポリアセタールの重合度、分岐度や架橋度も特に制限はなく、熔融成形可能であればよい。ポリアセタール樹脂の分子量は特に制限されず、例えば、重量平均分子量5,000ー500,000、好ましくは10,000ー400,000程度であってもよい。

[0052] 前記ポリアセタール樹脂は、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒドなどのアルデヒド類、トリオキサン、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1,3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマールなどの環状エーテルや環状ホルマールを重合することにより製造できる。

[0053] 本発明では、カルボン酸ヒドラジド及びヒドロキシ多価カルボン酸金属塩からで構成されたアルデヒド抑制剤組成物を添加することにより、ポリアセタール樹脂を変色させることなく、ポリアセタール樹脂からのホルムアルデヒドの発生を著しく抑制できる。また、本発明のアルデヒド抑制剤組成物を用いると、従来の安定剤をはるかに凌駕する安定化効果が少量添加で発現し、押出及び成形加工安定性(変色安定性)に優れたポリアセタール樹脂組成物を得ることができる。

[0054] 本発明のポリアセタール樹脂組成物では、前記特定のアルデヒド抑制剤組成物を用いるので、この抑制剤組成物を少量添加するだけで、効率よくアルデヒドの発生を抑制できる。ポリアセタール樹脂組成物において、前記アルデヒド抑制剤組成物の割合は、特に制限されず、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.001ー20重量部、好ましくは0.002ー10重量部(例えば、0.003ー3重量部)、さらに好ましくは0.005ー2重量部程度であってもよい。前記割合が少なすぎるとホルムアルデヒドの発生量を効率よく低減するのが困難であり、多すぎると成形性や機械的強

度が低下する虞がある。なお、カルボン酸ヒドラジドの割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.0001〜10重量部、好ましくは0.001〜5重量部、さらに好ましくは0.01〜1重量部程度であってもよい。また、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.0001〜10重量部、好ましくは0.001〜5重量部、さらに好ましくは0.005〜2重量部（例えば、0.01〜1重量部）程度であってもよい。

[0055] 本発明のポリアセタール樹脂組成物では、前記アルデヒド抑制剤組成物を配合するだけで、ホルムアルデヒドの発生を顕著に抑制でき、加工安定性を改善できる、さらに、酸化防止剤（ヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物）、加工安定剤、耐熱安定剤、耐候（光）安定剤、耐衝撃改良剤、摺動性改良剤、着色剤及び充填剤から選択された少なくとも一種を含んでもいてもよい。なお、安定剤（前記酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤及び耐候（光）安定剤）としては、分子内にエステル結合 $[-C(=O)O-]$ を構造単位として含有しない化合物を用いてもよい。

[0056] （酸化防止剤）

酸化防止剤には、ヒンダードフェノール系化合物、及びヒンダードアミン系化合物などが含まれる。

[0057] ヒンダードフェノール系化合物としては、慣用のフェノール系酸化防止剤又は安定剤、例えば、単環式ヒンダードフェノール化合物（2, 6-ジ-*t*-ブチル-*p*-クレゾールなど）、炭化水素基又はイオウ原子を含む基で連結された多環式ヒンダードフェノール化合物[2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-*t*-ブチルフェノール)、1, 1, 3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-*t*-ブチルフェニル)ブタンなどの C_{1-10} アルキレンビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類; 4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などの C_{2-10} アルケニレン又はジェニレンビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類; 1, 3, 5-トリメチル-2, 4, 6-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ベンゼンなどの C_{6-20} アリーレン又はアラルキレンビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類; 4, 4'-チオビス(3-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)などのイオウ原子を有する基で連結されたビス(*t*-ブチルフェノール)類など]、エステル基又はアミド基を有するヒンダー

ドフェノール化合物[n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネート、n-オクタデシル-2-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)プロピオネートなどのC₂₋₁₀アルキレンカルボニルオキシ基を有する*t*-ブチルフェノール; 1, 6-ヘキサンジオール-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、トリエチレングリコール-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]、ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]などの脂肪酸のポリオールエステルで連結されたビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類; 3, 9-ビス[2-{3-(3-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-5-メチルフェニル)プロピオニルオキシ}-1, 1-ジメチルエチル]-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ[5. 5]ウンデカンなどのヘテロ環基とC₂₋₁₀アルキレンカルボニルオキシ基とを有するビス乃至テトラキス(*t*-ブチルフェノール)類; 2-*t*-ブチル-6-(3'-*t*-ブチル-5'-メチル-2'-ヒドロキシベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3, 5-ジ-*t*-ペンチルフェニル)エチル]-4, 6-ジ-*t*-ペンチルフェニルアクリレートなどのC₃₋₁₀アルケニルカルボニルオキシ基を有する*t*-アルキルフェノール(例えば、*t*-ブチルフェノール及び*t*-ペンチルフェノールなど); ジ-n-オクタデシル-3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネートなどのホスホン酸エステル基を有するヒンダードフェノール化合物; N, N'-ヘキサメチレンビス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ジヒドロシナムアミド、N, N'-エチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、N, N'-テトラメチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、N, N'-ヘキサメチレンビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、N, N'-エチレンビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、N, N'-ヘキサメチレンビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオンアミド]、N, N'-ビス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、N, N'-ビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル]ヒドラジン、1, 3, 5-トリス(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス(4-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-2, 6-ジメチルベンジル)イソシアヌレートなどのアミド単位を有

するヒンダードフェノール化合物など)などが含まれる。中でも、*t*-ブチル(特に複数の*t*-ブチル)基を有するフェノール化合物(特に複数の*t*-ブチルフェノール部位を有する化合物)が好ましい。これらのヒンダードフェノール系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0058] 前記ヒンダードアミン系化合物としては、立体障害性基を有するピペリジン誘導体、例えば、エステル基含有ピペリジン誘導体[4-アセトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-ステアロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン、4-アクリロイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの脂肪族アシルオキシピペリジン(C₂₋₂₀ 脂肪族アシルオキシ-テトラメチルピペリジンなど); 4-ベンゾイルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどの芳香族アシルオキシピペリジン(C₇₋₁₁ 芳香族アシルオキシ-テトラメチルピペリジンなど); ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)オギザレート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)マロネート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)アジペート、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート、ビス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ピペリジル)セバケートなどの脂肪族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスピペリジルエステル(C₂₋₂₀ 脂肪族ジカルボン酸-ビススピペリジルエステルなど); ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)テレフタレート、トリス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)ベンゼン-1, 3, 5-トリカルボキシレートなどの芳香族ジ乃至テトラカルボン酸-ビス乃至テトラキスピペリジルエステル(芳香族ジ又はトリカルボン酸-ビス又はトリスピペリジルエステルなど)など]、エーテル基含有ピペリジン誘導体[4-メトキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのC₁₋₁₀ アルコキシピペリジン(C₁₋₆ アルコキシ-テトラメチルピペリジンなど); 4-シクロヘキシルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのC₅₋₈ シクロアルキルオキシ-ピペリジン; 4-フェノキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのアリールオキシピペリジン; 4-ベンジルオキシ-2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジンなどのC₆₋₁₀ アリール-C₁₋₄ アルキルオキシ-ピペリジン; 1, 2-ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジルオキシ)エタンなどのアルキレンジオキシビスピペリジン(C₁₋₁₀ アルキレンジオキシ-ビスピペリジンなど)など]、アミド基含有ピペリジン誘導体[4-(フェニルカルバモイルオキシ)

−2, 2, 6, 6−テトラメチルピペリジンなどのカルバモイルオキシピペリジン;ビス(2, 2, 6, 6−テトラメチル−4−ピペリジル)ヘキサメチレン−1, 6−ジカルバメートなどのカルバモイルオキシ置換アルキレンジオキシ−ビスピペリジンなど]などが挙げられる。また、高分子量のピペリジン誘導体重縮合物(コハク酸ジメチル−1−(2−ヒドロキシエチル)−4−ヒドロキシ−2, 2, 6, 6−テトラメチルピペリジン重縮合物、ポリ{6−[(1, 1, 3, 3−テトラメチルブチル)イミノ−1, 3, 5−トリアジン−2, 4−ジイル][2−(2, 2, 6, 6−テトラメチルピペリジル)アミノ]ヘキサメチレン[4−(2, 2, 6, 6−テトラメチルピペリジル)イミノ]}など)なども含まれる。これらのヒンダードアミン系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0059] これらの酸化防止剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。前記酸化防止剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0.001〜5重量部、好ましくは0.005〜3重量部、さらに好ましくは0.01〜2重量部程度であってもよい。

[0060] (加工安定剤)

加工安定剤としては、(a)長鎖脂肪酸又はその誘導体、(b)ポリオキシアルキレングリコール、(c)シリコーン系化合物などから選択された少なくとも一種が挙げられる。

[0061] (a)長鎖脂肪酸又はその誘導体

長鎖脂肪酸は、飽和脂肪酸であってもよく、不飽和脂肪酸であってもよい。また、一部の水素原子がヒドロキシル基などの置換基で置換されたものも使用できる。このような長鎖脂肪酸としては、炭素数10以上の1価又は2価の脂肪酸、例えば、炭素数10以上の1価の飽和脂肪酸[ラウリン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ベヘン酸、モンタン酸などの C_{10-34} 飽和脂肪酸など]、炭素数10以上の1価の不飽和脂肪酸[オレイン酸、リノール酸、リノレン酸などの C_{10-34} 不飽和脂肪酸など]、炭素数10以上の2価の脂肪酸(二塩基性脂肪酸)[セバシン酸、ドデカン二酸などの2価の C_{10-30} 飽和脂肪酸;デセン二酸などの2価の C_{10-30} 不飽和脂肪酸など]が例示できる。前記脂肪酸には、1つ又は複数のヒドロキシル基を分子内に有する脂肪酸(例えば、12−ヒドロキシステアリン酸などのヒドロキシ飽和 C_{10-26} 脂肪酸など)も含まれる。これらの脂肪酸は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0062] 長鎖脂肪酸の誘導体には、脂肪酸エステル及び脂肪酸アミドなどが含まれる。前

記脂肪酸エステルとしては、その構造は特に制限されず、直鎖状又は分岐状脂肪酸エステルのいずれも使用でき、前記長鎖脂肪酸とアルコールとのエステル(モノエステル、ジエステル、トリエステル及びテトラエステルなどの1つ又は複数のエステル結合を有するエステルなど)が挙げられる。長鎖脂肪酸エステルを構成するアルコールは、特に制限されず、一価アルコールでもよいが、通常、多価アルコールを使用する場合が多い。

[0063] 前記多価アルコールとしては、炭素数が2〜8程度の多価アルコール又はその重合体、例えば、アルキレングリコール(エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコールなど)などのジオール類;グリセリン、トリメチロールプロパン又はこれらの誘導体などのトリオール類;ペンタエリスリトール、ソルビタン又はこれらの誘導体などのテトラオール類;及びこれらの多価アルコール類の単独又は共重合体(例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどのポリオキシアルキレングリコールの単独又は共重合体、ポリグリセリン、ジペンタエリスリトール、ポリペンタエリスリトールなど)などが例示できる。前記ポリオキシアルキレングリコールの平均重合度は2以上(例えば、2〜500)、好ましくは平均重合度16以上(例えば、20〜200程度)である。前記アルコールも単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0064] このような長鎖脂肪酸エステルの例としては、エチレングリコールエステル(エチレングリコールモノ又はジパルミチン酸エステル、このパルミチン酸エステルに対応するステアリン酸、ベヘン酸又はモンタン酸エステルなど)、グリセリンエステル(グリセリンモノ乃至トリパルミチン酸エステル、このパルミチン酸エステルに対応するステアリン酸、ベヘン酸又はモンタン酸エステルなど)、ペンタエリスリトールエステル(ペンタエリスリトールモノ乃至テトラパルミチン酸エステル、このパルミチン酸エステルに対応するステアリン酸、ベヘン酸又はモンタン酸エステルなど)、ポリグリセリントリスステアリン酸エステル、トリメチロールプロパンモノパルミチン酸エステル、ペンタエリスリトールモノウンデシル酸エステル、ソルビタンモノステアリン酸エステル、ポリアルキレングリコール(ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど)のモノ又はジラウレート、このラウレートに対応するパルミテート、ステアレート、ベヘネート、モンタネート、オレート又はリノレートなどが挙げられる。

- [0065] 前記誘導体のうち、脂肪酸アミドとしては、前記長鎖脂肪酸(一価又は二価の長鎖脂肪酸)とアミン類(モノアミン、ジアミン、ポリアミン類など)との酸アミド(モノアミド、ビスアミドなど)が使用できる。酸アミドのうち、特にビスアミドが好ましい。
- [0066] モノアミドとしては、例えば、ラウリン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの飽和脂肪酸の第1級酸アミド、オレイン酸アミドなどの不飽和脂肪酸の第1級酸アミド、ステアリルステアリン酸アミド、ステアリルオレイン酸アミドなどの飽和及び／又は不飽和脂肪酸とモノアミンとの第2級酸アミドなどが例示できる。
- [0067] ビスアミドにはC₁₋₆アルキレンジアミンと前記脂肪酸とのビスアミドなどが含まれ、その具体例としては、エチレンジアミン-ジパルミチン酸アミド、エチレンジアミン-ジステアリン酸アミド(エチレンビスステアリルアミド)、ヘキサメチレンジアミン-ジステアリン酸アミドなどの他、これらの酸アミドに対応するベヘン酸、モンタン酸、オレイン酸又はエルカ酸アミドなどが挙げられる。またビスアミドには、エチレンジアミン-(ステアリン酸アミド)オレイン酸アミドなどのアルキレンジアミンのアミン部位に異なるアシル基が結合した構造を有するビスアミドなども使用できる。前記酸アミドにおいて、酸アミドを構成する脂肪酸は飽和脂肪酸であるのが好ましい。
- [0068] これらの長鎖脂肪酸又はその誘導体は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。
- [0069] (b)ポリオキシアルキレングリコール
ポリオキシアルキレングリコールには、アルキレングリコール[例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコールなどのC₂₋₆アルキレングリコールなど]の単独又は共重合体、それらの誘導体などが含まれる。
- [0070] ポリオキシアルキレングリコールの具体例としては、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールなどのポリC₂₋₄オキシアルキレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン共重合体(ランダム又はブロック共重合体など)、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリセリルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンモノブチルエーテルなどの共重合体などが挙げられる。これらのうち、オキシエチレン単位を有する重合体、例えば、ポリエチレングリコール、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレン共重合体及びそれらの誘導体などが好ま

しい。

[0071] ポリオキシアルキレングリコールの数平均分子量は、 $3 \times 10^2 \sim 1 \times 10^6$ (例えば、 $5 \times 10^2 \sim 5 \times 10^5$)、好ましくは $1 \times 10^3 \sim 1 \times 10^5$ (例えば、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^4$)程度である。ポリオキシアルキレングリコールは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0072] (c)シリコーン系化合物

シリコーン系化合物には、(ポリ)オルガノシロキサンなどが含まれる。(ポリ)オルガノシロキサンとしては、ジアルキルシロキサン (例えば、ジメチルシロキサンなど)、アルキルアリールシロキサン (例えば、フェニルメチルシロキサンなど)、ジアリールシロキサン (例えば、ジフェニルシロキサンなど) などのモノオルガノシロキサン、これらの単独重合体 (例えば、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサンなど) 又は共重合体などが例示できる。なお、ポリオルガノシロキサンは、オリゴマーであってもよい。

[0073] また、(ポリ)オルガノシロキサンには、分子末端や主鎖に、エポキシ基、ヒドロキシル基、アルコキシ基、カルボキシル基、アミノ基又は置換アミノ基 (ジアルキルアミノ基など)、エーテル基、ビニル基、(メタ)アクリロイル基などの置換基を有する変性(ポリ)オルガノシロキサン (例えば、変性シリコーン) なども含まれる。これらのシリコーン系化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0074] 前記加工安定剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部、さらに好ましくは0.03～3重量部程度から選択でき、特に0.03～2重量部程度であってもよい。

[0075] (耐熱安定剤)

前記耐熱安定剤には、(a)塩基性窒素化合物、(b)有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩、(c)アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、(d)ハイドロタルサイト、(e)ゼオライト及び(f)ホスフィン化合物などが含まれる。

[0076] (a)塩基性窒素化合物

塩基性窒素化合物としては、トリアジン化合物、グアニジン化合物、尿素化合物、アミノ酸化合物、アミノアルコール化合物、イミド化合物、及びアミド化合物から選択され

た少なくとも一種が使用できる。

- [0077] アミノトリアジン化合物には、メラミン又はその誘導体[メラミン、メラミン縮合体(メラム、メレム、メロン)など]、グアナミン又はその誘導体、及びアミノトリアジン樹脂[メラミンの共縮合樹脂(メラミン-ホルムアルデヒド樹脂、フェノール-メラミン樹脂、メラミン-フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン-メラミン樹脂、芳香族ポリアミン-メラミン樹脂など)、グアナミンの共縮合樹脂(ベンゾグアナミン-ホルムアルデヒド樹脂、ベンゾグアナミン-フェノール-ホルムアルデヒド樹脂など)など]が含まれる。
- [0078] 前記アミノトリアジン化合物のうち、グアナミン誘導体には、脂肪族グアナミン化合物[モノグアナミン類(バレログアナミン、ステアログアナミンなどのC₁₋₂₄アルキル置換グアナミンなど)、アルキレンビスグアナミン類(サクシノグアナミン、グルタログアナミンなどのC₁₋₂₄アルキレン-ビスグアナミンなど)など]、脂環族グアナミン化合物(シクロヘキサンカルボグアナミン、ノルボルネンカルボグアナミン、シクロヘキセンカルボグアナミン、ノルボルナンカルボグアナミンなどのモノグアナミン類など)、芳香族グアナミン化合物[モノグアナミン類(ベンゾグアナミン、置換基を有するベンゾグアナミン、例えば、トルグアナミン、キシログアナミン、フェニルベンゾグアナミン、ヒドロキシベンゾグアナミン、4-(4'-ヒドロキシフェニル)ベンゾグアナミン、シアノベンゾグアナミン、3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシベンゾグアナミン、3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンゾグアナミンなど)、 α -又は β -ナフトグアナミン、ポリグアナミン類(フタログアナミン、イソフタログアナミン、テレフタログアナミン、ナフタレンジグアナミン、ビフェニレンジグアナミンなど)、アラルキル又はアラルキレングアナミン類(フェニルアセトグアナミン、 β -フェニルプロピオグアナミン、*o*-, *m*-又は*p*-キシリレンビスグアナミンなど)など]、ヘテロ原子含有グアナミン系化合物[アセタール基含有グアナミン類(2, 4-ジアミノ-6-(3, 3-ジメトキシプロピル-s-トリアジンなど)、ジオキサン環含有グアナミン類([2-(4', 6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)エチル]-1, 3-ジオキサン、[2-(4', 6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)エチル]-4-エチル-4-ヒドロキシメチル-1, 3-ジオキサンなど)、テトラオキソスピロ環含有グアナミン類(CTU-グアナミン、CMTU-グアナミンなど)、イソシアヌル環含有グアナミン類(1, 3, 5-トリス[2-(4', 6'-ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)エチル]イソシアヌレート、1, 3, 5-トリス[3-(4', 6'-

ジアミノ-s-トリアジン-2'-イル)プロピル]イソシアヌレートなど)、イミダゾール環含有グアナミン類(特開昭47-41120号公報記載のグアナミン化合物など)、特開2000-154181号公報記載のグアナミン化合物など)などが挙げられる。また、上記のメラミン、メラミン誘導体、グアナミン系化合物のアルコキシメチル基がアミノ基に置換した化合物[例えば、モノ乃至ヘキサメトキシメチルメラミン、モノ乃至テトラメトキシメチルベンゾグアナミン、モノ乃至オクタメトキシメチルCTU-グアナミンなど]なども含まれる。これらのグアナミン化合物は、前記カルボン酸ヒドラジドの項で例示の置換基を1〜5個程度有していてもよい。

[0079] グアニジン化合物には、例えば、非環状グアニジン(グリコシアミン、グアノリン、グアニジン、シアノグアニジンなど)、環状グアニジン(グリコシアミジン、クレアチニンなどのグリコシアミジン類;オキサリルグアニジン、2, 4-ジイミノパラバン酸などのオキサリルグアニジン又はその構造と類似の環状グアニジンなど);イミノ基置換ウラゾール化合物(イミノウラゾール、グアナジンなど);イソシアヌール酸イミド類(イソアンメリド、イソアンメリンなど);マロニルグアニジン、タルトロニルグアニジン;メソキサリルグアニジンなどが挙げられる。

[0080] 尿素化合物としては、例えば、非環状尿素化合物[尿素、アルキル基などの置換基が置換したN-置換尿素、非環状の尿素縮合体(ビウレット、ビウレアなどの尿素の多量体;メチレン二尿素、ホルム窒素などの尿素とアルデヒド化合物との縮合体など)、環状尿素化合物[環状モノウレイド、例えば、アルキレン尿素(エチレン尿素、クロトニリデン尿素など)、アリーレン尿素(イメサチンなど)、ジカルボン酸のウレイド(パラバン酸、バルビツル酸、イソシアヌール酸、ウラミルなど)、 β -アルデヒド酸のウレイド(ウラシル、チミン、ウラゾールなど)、 α -オキシ酸のウレイド(ヒダントイン類、例えば、ヒダントイン;5-メチルヒダントイン;5-フェニルヒダントイン、5-(o-, m-, 又はp-ヒドロキシフェニル)ヒダントイン、5-(o-, m-, 又はp-アミノフェニル)ヒダントイン;5-ベンジルヒダントイン;5, 5-ジメチルヒダントイン;5-メチル-5-フェニルヒダントイン;5, 5-ジフェニルヒダントイン;5, 5-ジベンジルヒダントイン;ペンタメチレンビスヒダントイン;アラントイン又はその金属塩(アラントインジヒドロキシアルミニウム塩などのAl塩など)など];環状ジウレイド、例えば、尿酸、アルキル置換尿酸、アセチレン尿素(グリコー

ルウリル)又はその誘導体(モノ乃至テトラ(C₁₋₄アルコキシC₁₋₄アルキル)グリコールウリルなど)、クロチリデンジウレア、 α -オキシ酸のジウレイド(1, 1'-メチレンビス(5, 5-ジメチルヒダントイン)など)、p-ウラジンなどのジウレア、ジカルボン酸のジウレイド(アロキサンチン、プルプル酸など)など]などが例示できる。

[0081] アミノ酸類としては、 α -アミノ酸[モノアミノモノカルボン酸類(グリシン、アラニン、ロイシン、イソロイシン、フェニルアラニン、チロシン、セリン、プロリン、ヒドロキシプロリン、トリプトファン、メチオニン、システイン、 α -アミノ酪酸、ヘキサヒドロピコリン酸など)、モノアミノジカルボン酸類(アスパラギン酸、グルタミン酸、アスパラギン、グルタミン、ヘキサヒドロジピコリン酸、ヘキサヒドロキノリン酸など)、ジアミノモノカルボン酸類(リジン、アルギニン、ヒスチジンなど)など]、 β -アミノ酸(β -アラニン、 β -アミノ酪酸、ヘキサヒドロシンコメロン酸など)、 γ -アミノ酸(γ -アミノ酪酸など)、 δ -アミノ酸(δ -アミノ-n-吉草酸など)などが例示できる。なお、アミノ酸類は、D-体、L-体、DL-体の何れであってもよく、さらに、カルボキシ基が金属塩化(アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩など)、アミド化、ヒドラジド化、エステル化(メチルエステル、エチルエステルなど)されたアミノ酸誘導体も含む。

[0082] アミノアルコール化合物には、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、トリス(ヒドロキシメチル)アミノメタンなどのアミノC₁₋₁₀脂肪族モノ又はポリオールが挙げられる。

[0083] イミド化合物としては、フタル酸イミド、トリメリット酸イミド、ピロメリット酸イミドなどの芳香族多価カルボン酸イミドなどが使用できる。

[0084] アミド化合物には、脂肪族カルボン酸アミド類(マロンアミド、アジピン酸アミド、セバシン酸アミド、ドデカン二酸アミドなど)、環状カルボン酸アミド類(ϵ -カプロラクタムなど)、芳香族カルボン酸アミド(安息香酸アミド、o-, m-又はp-アミノベンズアミド、イソフタル酸ジアミド、テレフタル酸アミドなど)、ポリアミド系樹脂[例えば、ナイロン3(ポリ β -アラニン)、ナイロン46、ナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロンMXD6、ナイロン6-10、ナイロン6-11、ナイロン6-12、ナイロン6-66-610、ナイロン9Tなど]、ポリエステルアミド、ポリアミドイミド、ポリウレタン、架橋体であって

もよいポリ(メタ)アクリル酸アミド単独又は共重合体[米国特許第5011890号公報に記載の重合体など]、ポリ(ビニルラクタム)単独又は共重合体[ポリ(N-ビニルピロリドン)の単独又は共重合体など](例えば、特開昭55-52338号公報、米国特許第3204014号公報に記載の単独又は共重合体など)、ポリ(N-ビニルカルボン酸アミド)、N-ビニルカルボン酸アミドと他のビニルモノマーとの共重合体(例えば、特開2001-247745号公報、特開2001-131386号公報、特開平8-311302号公報、特開昭59-86614号公報、米国特許第5455042号公報、米国特許第5407996号公報、米国特許第5338815号公報に記載の単独又は共重合体など)が挙げられる。

[0085] (b)有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩

有機カルボン酸としては、pKaが3.6以上のカルボキシル基含有化合物が使用できる。このような有機カルボン酸としては、例えば、特開2000-239484号公報に記載の有機カルボン酸などが例示できる。

[0086] 有機カルボン酸金属塩としては、有機カルボン酸と金属(Li, Na, Kなどのアルカリ金属; Mg, Caなどのアルカリ土類金属; Znなどの遷移金属など)との塩が挙げられる。

[0087] 前記金属塩を形成する有機カルボン酸は、低分子又は高分子のいずれであってもよく、前記長鎖脂肪酸の項で例示した長鎖飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸などの他、炭素数10未満の低級の飽和又は不飽和脂肪族カルボン酸、不飽和脂肪族カルボン酸の重合体なども使用できる。また、これらの脂肪族カルボン酸のうち、モノカルボン酸はヒドロキシル基を有していてもよい。前記低級の飽和脂肪族カルボン酸としては、飽和C₁₋₉モノカルボン酸(酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸、カプロン酸、カプリル酸など)又はそのオキシ酸(グリコール酸、乳酸、グリセリン酸、ヒドロキシ酪酸など)、飽和C₂₋₉ジカルボン酸(シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸など)などが例示できる。

[0088] 低級の不飽和脂肪族カルボン酸としては、不飽和C₃₋₉モノカルボン酸[(メタ)アクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸など]又はそのオキシ酸、不飽和C₄₋₉ジカルボン酸(マレイン酸、フマル酸など)などが例示できる。

[0089] また、不飽和脂肪族カルボン酸の重合体としては、重合性不飽和カルボン酸[α , β -エチレン性不飽和カルボン酸、例えば、(メタ)アクリル酸などの重合性不飽和モノカルボン酸、重合性不飽和多価カルボン酸(イタコン酸、マレイン酸、フマル酸など)、前記多価カルボン酸の酸無水物又はモノエステル(マレイン酸モノエチルなどのモノC₁₋₁₀アルキルエステルなど)など]とオレフィン(エチレン、プロピレンなどの α -C₂₋₁₀オレフィンなど)との共重合体などが挙げられる。

[0090] これらの有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

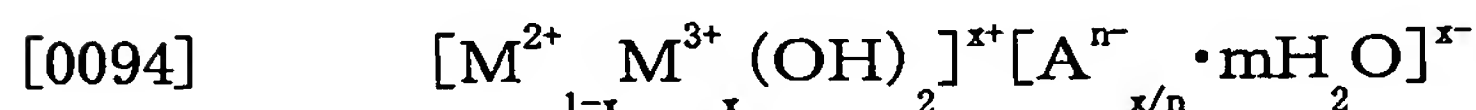
[0091] (c)アルカリ又はアルカリ土類金属化合物

アルカリ又はアルカリ土類金属化合物には、CaO、MgOなどの金属酸化物、LiOH、Ca(OH)₂、Mg(OH)₂などの金属水酸化物、金属無機酸塩(Li₂CO₃、Na₂CO₃、K₂CO₃、CaCO₃、MgCO₃などの金属炭酸塩、ホウ酸塩やリン酸塩などの無機酸塩など)などの無機化合物が含まれ、特に、金属酸化物及び金属水酸化物が好ましい。また、前記化合物のうち、アルカリ土類金属化合物が好ましい。

[0092] これらのアルカリ又はアルカリ土類金属化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0093] (d)ハイドロタルサイト

ハイドロタルサイトとしては、特開昭60-1241号公報及び特開平9-59475号公報などに記載されているハイドロタルサイト類、例えば、下記式で表されるハイドロタルサイト化合物などが使用できる。



(式中、M²⁺はMg²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺などの2価金属イオンを示し、M³⁺はAl³⁺、Fe³⁺、Cr³⁺などの3価金属イオンを示す。Aⁿ⁻はCO₃²⁻、OH⁻、HPO₄²⁻、SO₄²⁻などのn価(特に1価又は2価)のアニオンを示す。xは、0<x<0.5であり、mは、0≤m<1である。)

これらのハイドロタルサイトは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0095] なお、ハイドロタルサイトは、「DHT-4A」、「DHT-4A-2」、「アルカマイザー」などとして協和化学工業(株)から入手可能である。

[0096] (e)ゼオライト

ゼオライトとしては、特に制限されないが、H型以外のゼオライト、例えば、特開平7-62142号公報に記載されているゼオライト[最小単位セルがアルカリ及び／又はアルカリ土類金属の結晶性アルミノケイ酸塩であるゼオライト(A型、X型、Y型、L型、及びZSM型ゼオライト、モルデン沸石型ゼオライト;チャバザイト、モルデン沸石、ホージャサイトなどの天然ゼオライトなど)など]などが使用できる。

[0097] これらのゼオライトは、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0098] (f)ホスフィン化合物

ホスフィン化合物には、アルキルホスフィン(例えば、トリエチルホスフィンなどのトリ直鎖又は分岐鎖状 C_{1-10} アルキルホスフィンなど)、シクロアルキルホスフィン(例えば、トリシクロヘキシルホスフィンなどのトリ C_{5-12} シクロアルキルホスフィンなど)、アリールホスフィン(例えば、トリフェニルホスフィン、p-トリルジフェニルホスフィン、ジ-p-トリルフェニルホスフィン、トリ-m-アミノフェニルホスフィン、トリ(2, 4-ジメチルフェニル)ホスフィン、トリ(2, 4, 6-トリメチルフェニル)ホスフィン、トリ(o-, m-又はp-トリル)ホスフィンなどのアミノ基や C_{1-4} アルキル基などの置換基を有してもよいトリ C_{6-12} アリールホスフィンなど)、アラルキルホスフィン(例えば、トリ(o-, m-又はp-アニシルホスフィンなどのトリ(C_{6-12} アリール C_{1-4} アルキル)ホスフィンなど)、アリールアルケニルホスフィン(例えば、ジフェニルビニルホスフィン、アリルジフェニルホスフィンなどのモノ又はジ C_{6-12} アリール-ジ又はモノ C_{2-10} アルケニルホスフィンなど)、アリールアラルキルホスフィン(例えば、p-アニシルジフェニルホスフィン、ジ(p-アニシル)フェニルホスフィンなどのモノ又はジ C_{6-12} アリール-ジ又はモノ(C_{6-12} アリール C_{1-4} アルキル)ホスフィン;メチルフェニル-p-アニシルホスフィンなどの C_{1-10} アルキル基などの置換基を有してもよい C_{6-12} アリール-(C_{6-12} アリール C_{1-4} アルキル)ホスフィンなど)、ビスホスフィン類[例えば、1, 4-ビス(ジフェニルホスフィノ)ブタンなどのビス(ジ C_{6-12} アリールホスフィノ) C_{1-10} アルカン]などのホスフィン化合物などが例示できる。これらのホスフィン化合物は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。

[0099] これらの耐熱安定剤は、単独で又は二種以上組み合わせて使用できる。特に、塩基性窒素含有化合物と、有機カルボン酸金属塩、アルカリ又はアルカリ土類金属化

合物、ハイドロタルサイト、ゼオライト、及びホスフィン化合物から選択された少なくとも一種とを組み合わせると、より少量で耐熱安定性を付与することもできる。

[0100] 樹脂組成物が耐熱安定剤を含む場合、前記耐熱安定剤の割合は、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、例えば、0.001〜10重量部、好ましくは0.001〜5重量部、さらに好ましくは0.005〜3重量部(特に0.01〜2重量部)程度の範囲から選択できる。

[0101] (耐候(光)安定剤)

耐候(光)安定剤としては、(a)ベンゾトリアゾール系化合物、(b)ベンゾフェノン系化合物、(c)芳香族ベンゾエート系化合物、(d)シアノアクリレート系化合物、(e)シュウ酸アニリド系化合物、(f)ヒドロキシアリール-1,3,5-トリアジン系化合物及び(g)ヒンダードアミン系化合物などが挙げられる。

[0102] (a)ベンゾトリアゾール系化合物

ベンゾトリアゾール系化合物としては、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ(t-ブチル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ(t-アミル)フェニル)ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジイソアミルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びC₁₋₆アルキル基で置換されたアリール基を有するベンゾトリアゾール類; 2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアラルキル(又はアリール)基で置換されたアリール基を有するベンゾトリアゾール類; 2-(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾールなどのヒドロキシル基及びアルコキシ(C₁₋₁₂アルコキシ)基で置換されたアリール基を有するベンゾトリアゾール類などが挙げられる。

[0103] これらのベンゾトリアゾール系化合物のうち、特に、ヒドロキシル基及びC₃₋₆アルキル基置換C₆₋₁₀アリール(特にフェニル)基を有するベンゾトリアゾール類、並びにヒドロキシル基及びC₆₋₁₀アリール-C₁₋₆アルキル(特にフェニル-C₁₋₄アルキル)基置換アリール基を有するベンゾトリアゾール類などが好ましい。

[0104] (b)ベンゾフェノン系化合物

ベンゾフェノン系化合物としては、複数のヒドロキシル基を有するベンゾフェノン類(

2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのジ乃至テトラヒドロキシベンゾフェノン; 2-ヒドロキシ-4-オキシベンジルベンゾフェノンなどのヒドロキシル基、及びヒドロキシル置換アリール又はアラルキル基を有するベンゾフェノン類など); ヒドロキシル基及びアルコキシ(C_{1-16} アルコキシ)基を有するベンゾフェノン類(2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-オクトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシ-5-スルホベンゾフェノンなど)などが挙げられる。

[0105] これらのベンゾフェノン系化合物のうち、ヒドロキシル基と共にヒドロキシル基置換 C_{6-10} アリール(又は C_{6-10} アリール- C_{1-4} アルキル)基を有するベンゾフェノン類、特に、ヒドロキシル基と共にヒドロキシル基置換フェニル- C_{1-4} アルキル基を有するベンゾフェノン類などが好ましい。

[0106] (c)芳香族ベンゾエート系化合物

芳香族ベンゾエート系化合物としては、p-tert-ブチルフェニルサリシレート、p-オクチルフェニルサリシレートなどのアルキルアリールサリシレート類(特にアルキルフェニルサリシレートなど)が挙げられる。

[0107] (d)シアノアクリレート系化合物

シアノアクリレート系化合物としては、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレート、エチル-2-シアノ-3, 3-ジフェニルアクリレートなどのシアノ基含有ジアリールアクリレート類(特にシアノ基含有ジフェニルアクリレートなど)などが挙げられる。

[0108] (e)シュウ酸アニリド系化合物

シュウ酸アニリド系化合物としては、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシ-5-tert-ブチルフェニル)シュウ酸ジアミド、N-(2-エチルフェニル)-N'-(2-エトキシフェニル)シュウ酸ジアミドなどの窒素原子上に置換されていてもよいアリール基(フェニル基など)などを有するシュウ酸ジアミド類が挙げられる。

[0109] (f)ヒドロキシアリール-1, 3, 5-トリアジン系化合物

ヒドロキシアリール-1, 3, 5-トリアジン系化合物としては、2, 4-ジ C_{6-10} アリール-6

-(モノ又はジヒドロキシC₆₋₁₀ アリール)-1, 3, 5-トリアジン[アリール基にC₁₋₁₀ アルキ
 ル基、C₁₋₁₈ アルコキシ基、C₁₋₁₀ アルコキシC₁₋₁₀ アルコキシ基、C₆₋₁₀ アリールオキシ基、
 C₆₋₁₀ アリールC₁₋₆ アルコキシ基などの置換基を有していてもよい2, 4-ジC₆₋₁₀ アリール
 -6-(モノ又はジヒドロキシC₆₋₁₀ アリール)-1, 3, 5-トリアジン、例えば、2, 4-ジフェ
 ニル-6-(2-ヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-6-(2, 4-
 ジヒドロキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどのヒドロキシアリールトリアジン; 2, 4-
 ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-メトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフ
 エニル-6-(2-ヒドロキシ-4-エトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニ
 ル-6-(2-ヒドロキシ-4-プロポキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニ
 ル-6-(2-ヒドロキシ-4-ブトキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニル-
 6-(2-ヒドロキシ-4-ヘキシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフェニ
 ル-6-(2-ヒドロキシ-4-オクチルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4-ジフ
 エニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ドデシルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジン、これら
 の2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-アルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンに
 対応する2, 4-ジ(p-トリル又は2', 4'-ジメチルフェニル)6-(2-ヒドロキシ-C₁₋₁₆ ア
 ルコキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどのヒドロキシアルコキシアリールトリアジン;
 2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-ベンジルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジ
 ン、2, 4-ジ(p-トリル又は2', 4'-ジメチルフェニル)-6-(2-ヒドロキシ-4-ベンジ
 ルオキシフェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどのヒドロキシアラキルオキシアリールトリ
 アジン; 2, 4-ジフェニル-6-(2-ヒドロキシ-4-(2-ブトキシエトキシ)フェニル)-1,
 3, 5-トリアジン、2, 4-ジ-p-トリル-6-(2-ヒドロキシ-4-(2-ヘキシルオキシエト
 キシ)フェニル)-1, 3, 5-トリアジンなどのヒドロキシアルコキシアルコキシアリールトリ
 アジンなどが挙げられる。これらのうち、アリールがフェニルであるヒドロキシフェニル-
 1, 3, 5-トリアジン系化合物を用いてもよい。

[0110] (g)ヒンダードアミン系化合物

ヒンダードアミン系化合物としては、前記酸化防止剤の項で例示のヒンダードアミン
 系化合物が使用できる。

[0111] これらの耐候(光)安定剤は、単独で用いてもよく、また、同種又は異種の耐候(光)

安定剤を二種以上組み合わせて用いてもよい。

[0112] なお、(g)ヒンダードアミン系化合物と、その他の耐候(光)安定剤とを組み合わせる用いるのが好ましく、特に、(a)ベンゾトリアゾール系化合物と(g)ヒンダードアミン系化合物とを併用するのが好ましい。その他の耐候(光)安定剤(特に、ベンゾトリアゾール系化合物)に対するヒンダードアミン系化合物の割合(重量比)は、例えば、ヒンダードアミン系化合物(g)/その他の耐候(光)安定剤=0/100〜80/20、好ましくは10/90〜70/30、さらに好ましくは20/80〜60/40程度であってもよい。

[0113] 耐候(光)安定剤の割合は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0〜5重量部(例えば、0.01〜5重量部)、好ましくは0.1〜4重量部、さらに好ましくは0.1〜2重量部程度である。

[0114] (着色剤)

着色剤としては、各種染料又は顔料が使用できる。染料はソルベント染料が好ましく、アゾ系染料、アントラキノン系染料、フタロシアニン系染料、又はナフトキノ系染料などが挙げられる。顔料については、無機顔料及び有機顔料のいずれも使用できる。

[0115] 無機顔料としては、チタン系顔料、亜鉛系顔料、カーボンブラック(ファーネスブラック、チャンネルブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラックなど)、鉄系顔料、モリブデン系顔料、カドミウム系顔料、鉛系顔料、コバルト系顔料、及びアルミニウム系顔料などが例示できる。

[0116] 有機顔料としては、アゾ系顔料、アントラキノン系顔料、フタロシアニン系顔料、キナクリドン系顔料、ペリレン系顔料、ペリノン系顔料、イソインドリン系顔料、ジオキサジン系顔料、又はスレン系顔料などが例示できる。

[0117] 上記のような着色剤は、単独で用いてもよく、また複数の着色剤を組み合わせる用いてもよい。光遮蔽効果の高い着色剤(カーボンブラック、チタン白(酸化チタン)、フタロシアニン系顔料、ペリレン系顔料(特に、カーボンブラック、ペリレン系黒色顔料)など)を用いると、耐候(光)性を向上できる。

[0118] 着色剤の含有量は、例えば、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、0〜5重量部(例えば、0.01〜5重量部)、好ましくは0.1〜4重量部、さらに好ましくは0.1〜

2重量部程度である。

[0119] 本発明のポリアセタール樹脂組成物には、必要に応じて、慣用の添加剤、例えば、酸化防止剤(リン系、イオウ系、ヒドロキノン系、キノリン系酸化防止剤など)、特定カルボン酸(特開2000-239484号公報に記載のカルボン酸など)、耐衝撃性改良剤[アクリル系コアシェルポリマー、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、スチレン系エラストマー及び熱可塑性ポリエステル系エラストマーから選択された少なくとも一種など]、光沢性制御剤[アクリル系樹脂(ポリメチルメタクリレートなどのC₁₋₁₀アルキル(メタ)アクリレートの単独又は共重合体)及びスチレン系樹脂(スチレンの単独又は共重合体など)から選択された少なくとも一種など]、撓動性改良剤[オレフィン系ポリマー、シリコーン系樹脂、及びフッ素系樹脂から選択された少なくとも一種など]、離型剤、核剤、帯電防止剤、難燃剤、発泡剤、界面活性剤、抗菌剤、抗カビ剤、芳香剤、香料、各種ポリマー[ポリカーボネート系樹脂、ポリオレフィン系エラストマー又は樹脂、ポリビニルアルコール系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂(ポリL-乳酸、ポリD-乳酸、ポリD/L-乳酸、ポリグリコール酸、グリコール酸と乳酸(D-、L-又はD/L-乳酸)との共重合体など)など]、充填剤などを1種で又は2種以上組み合わせて添加してもよい。

[0120] また、必要に応じて、本発明の成形品の性能を向上させるために、慣用の繊維状、板状、粉粒状などの充填剤を単独で又は二種以上組み合わせて配合してもよい。繊維状充填剤としては、無機繊維(ガラス繊維、炭素繊維、ボロン繊維、チタン酸カリウム繊維(ウイスキー)など)、有機繊維(アミド繊維など)などが例示できる。板状充填剤としては、ガラスフレーク、マイカ、グラファイト、各種金属箔などが例示できる。粉粒状充填剤としては、金属酸化物(酸化亜鉛、アルミナなど)、硫酸塩(硫酸カルシウム、硫酸マグネシウムなど)、炭酸塩(炭酸カルシウムなど)、ガラス類(ミルドファイバー、ガラスビーズ、ガラスバルーンなど)、ケイ酸塩(タルク、カオリン、シリカ、ケイソウ土、クレイ、ウォラスナイトなど)、硫化物(二硫化モリブデン、二硫化タングステンなど)、炭化物(フッ化黒鉛、炭化ケイ素など)、窒化ホウ素などが例示できる。

[0121] (ポリアセタール樹脂組成物の製造方法)

本発明のポリアセタール樹脂組成物は、粉粒状混合物や溶融混合物であってもよく、ポリアセタール樹脂と、前記抑制剤組成物と、必要により他の添加剤[安定剤(酸

化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、耐候(光)安定剤)、耐衝撃改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤及び／又は充填剤]とを慣用の方法で混合することにより調製できる。抑制剤組成物は、予めカルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを混合した後、他の成分(ポリアセタール樹脂及び必要により他の添加剤)と混合してもよく、それぞれの成分と、前記他の成分とを混合してもよい。

[0122] ポリアセタール樹脂組成物は、例えば、(1)全成分を主フィードロからフィードして、押出機(一軸又は二軸押出機など)により混練して押出してペレットを調製した後、成形する方法、(2)抑制剤組成物のうちカルボン酸ヒドラジドを含まない成分(ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩、ポリアセタール樹脂、前記他の添加剤など)を主フィードロから、そして少なくとも前記カルボン酸ヒドラジドを含む成分(他成分として、ポリアセタール樹脂、前記他の添加剤など)をサイドフィードロからフィードして、押出機により混練押出してペレットを調製した後、成形する方法、(3)前記抑制剤組成物の一部を含む成分(他成分として、ポリアセタール樹脂、他の添加剤など)を主フィードロから、そして残りの前記抑制剤組成物を含む成分(他成分として、ポリアセタール樹脂、他の添加剤など)をサイドフィードロからフィードして、押出機により混練押出してペレットを調製した後、成形する方法、(4)一旦組成の異なるペレット(マスターバッチ)を調製し、そのペレットを所定量混合(希釈)して成形に供し、所定の組成の成形品を得る方法、(5)ポリアセタール樹脂のペレットに前記抑制剤組成物を散布、コーティング(表面コートなど)などにより共存又は付着させた後、成形し、所定の組成の成形品を得る方法などが採用できる。

[0123] これらの方法のうち、上記(1)、(2)及び(3)の方法が好ましく、特に、一カ所以上の脱揮ベントロを有する一軸又は二軸押出機で、熔融混合するのが好ましい。また、カルボン酸ヒドラジドのサイドフィードは、脱揮ベントロの前及び後の何れのフィードロからも可能である。さらに、押出調製過程において、水及び／又はアルコール類(メタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、n-プロピルアルコールなど)などの加工助剤をプリブレンド又は脱揮ベントロより前のフィードロより注入し、脱揮ベントロより水及び／又はアルコール類を含む揮発成分を脱揮除去することにより成形品から発生するホルムアルデヒド量をさらに低減することもできる。前記加工助剤として

の水及び／又はアルコール類の割合は、特に制限されず、ポリアセタール樹脂100重量部に対して、通常、0〜20重量部の範囲から選択でき、好ましくは0.01〜10重量部、さらに好ましくは0.1〜5重量部程度であってもよい。

[0124] また、特にポリアセタール樹脂とアルデヒド抑制剤組成物とを押出機で熔融混合する場合には、アルデヒド抑制剤組成物を構成するカルボン酸ヒドラジドのホルムアルデヒドの反応捕捉速度が速い一方、ホルムアルデヒドの反応捕捉量も限定されているため、押出機のサイドフィード口から少なくともアルデヒド捕捉剤組成物を構成するカルボン酸ヒドラジドの一部又は全部をサイドフィードする押出調製法、及び／又は押出機内での熔融混練時間(平均滞留時間)を短時間、例えば、300秒以下(例えば、5〜300秒程度)、好ましくは250秒以下(例えば、10〜250秒程度)、さらに好ましくは200秒以下(例えば、10〜200秒程度)、特に10〜150秒程度にする押出調製法が好ましく用いられる。

[0125] なお、成形品に用いられる組成物の調製において、基体であるポリアセタール樹脂の粉粒体(例えば、ポリアセタール樹脂の一部又は全部を粉碎した粉粒体)と他の成分(アルデヒド抑制剤組成物、他の添加剤(安定剤、耐衝撃改良剤、光沢性制御剤、摺動性改良剤、着色剤及び／又は充填剤など)など)とを混合して熔融混練すると、添加物の分散を向上させるのに有利である。

[0126] 本発明のポリアセタール樹脂組成物は、特に成形加工(特に熔融成形加工)工程において、ポリアセタール樹脂の酸化又は熱分解などによるホルムアルデヒドの生成を顕著に抑制でき、作業環境を改善できる。また、押出加工又は成形加工に伴って、カルボン酸ヒドラジドに起因して樹脂又は樹脂組成物に変色するのを防止できる。

[0127] (成形体)

本発明には、前記樹脂組成物で形成された成形体も含まれる。本発明の成形体は、ポリアセタール樹脂とアルデヒド抑制剤組成物とを組み合わせ含んでおり、押出及び／又は成形加工安定性に優れるとともに、ホルムアルデヒド発生量が極めて少ない。すなわち、酸化防止剤などの安定剤を含む従来のポリアセタール樹脂で構成された成形品は、比較的多量のホルムアルデヒドを生成し、腐食や変色などの他、生活環境や作業環境を汚染する。例えば、一般に市販されているポリアセタール樹脂

成形品からのホルムアルデヒド発生量は、乾式(恒温乾燥雰囲気下)において、表面積 1cm^2 当たり $2\sim 5\mu\text{g}$ 程度及び／又は湿式(恒温湿潤雰囲気下)において、表面積 1cm^2 当たり $3\sim 6\mu\text{g}$ 程度である。

[0128] これに対して、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、カルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩から構成されるアルデヒド抑制剤組成物の配合により、これまでのカルボン酸ヒドラジド単独より少ない添加量で成形品からのホルムアルデヒド発生量を効果的にこれまで到達し得なかった領域までホルムアルデヒド発生量を抑制できる。具体的には、乾式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積 1cm^2 当たり $1.5\mu\text{g}$ 以下、好ましくは $0\sim 1.0\mu\text{g}$ 、さらに好ましくは $0\sim 0.6\mu\text{g}$ 程度であり、通常、 $0.001\sim 1.0\mu\text{g}$ 、さらには $0\sim 0.1\mu\text{g}$ 程度も達成可能である。また、湿式において、ホルムアルデヒド発生量が成形品の表面積 1cm^2 当たり $2.5\mu\text{g}$ 以下($0\sim 2\mu\text{g}$ 程度)、好ましくは $0\sim 1.2\mu\text{g}$ 、さらに好ましくは $0\sim 0.4\mu\text{g}$ 、さらには $0\sim 0.2\mu\text{g}$ 程度も達成可能であり、通常、 $0.001\sim 1.2\mu\text{g}$ 程度であってもよい。

[0129] 本発明の成形体は、乾式及び湿式のいずれか一方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有していればよいが、特に、乾式及び湿式の双方において、前記ホルムアルデヒド発生量を有している場合が多い。そのため、本発明の成形体は、より過酷な環境に対応できる材料として使用することもできる。

[0130] なお、乾式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

[0131] ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量(例えば、表面積 $10\sim 50\text{cm}^2$ となる程度)を密閉容器(容量 20mL)に入れ、温度 80°C で24時間放置する。その後、この密閉容器中に水を 5ml 注入し、この水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を求める。

[0132] また、湿式でのホルムアルデヒド発生量は、次のようにして測定できる。

[0133] ポリアセタール樹脂成形品を、必要により切断して表面積を測定した後、その成形品の適当量(例えば、表面積 $10\sim 100\text{cm}^2$ となる程度)を、蒸留水 50ml を含む密閉容器(容量 1L)の蓋に吊下げて密閉し、恒温槽内に温度 60°C で3時間放置する。その後、室温で1時間放置し、密閉容器中の水溶液のホルマリン量をJIS K0102, 29

(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、成形品の表面積当たりのホルムアルデヒド発生量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を求める。

- [0134] 本発明における前記ホルムアルデヒド発生量の数値規定は、ポリアセタール樹脂とアルデヒド抑制剤組成物とを含む限り、慣用の添加剤(通常の安定剤、離型剤など)を含有するポリアセタール樹脂組成物の成形品についてだけでなく、無機充填剤、他のポリマーなどを含有する組成物の成形品においても、その成形品の表面の大部分(例えば、50〜100%)がポリアセタール樹脂で構成された成形品(例えば、多色成形品や被覆成形品など)についても適用可能である。

産業上の利用可能性

- [0135] 本発明のアルデヒド抑制剤は、アルデヒド生成源に近接させて用いる用途、例えば、包装材又は梱包材(紙、袋、容器など)、建材(壁紙、合板など)、フィルター(不織布フィルターなど)、樹脂ペレットなどの粉粒状成形品などの用途において有用である。また、ポリアセタール樹脂組成物は、慣用の成形方法(例えば、射出成形、押出成形、圧縮成形、ブロー成形、真空成形、発泡成形、回転成形、ガスインジェクションモールドイングなどの方法)で、種々の成形品を成形するのに有用である。
- [0136] また、本発明の成形体(成形品)は、ホルムアルデヒドが弊害となるいずれの用途(例えば、自転車部品としてのノブ、レバーなど)にも使用可能であるが、自動車部品や電気・電子部品(能動部品や受動部品など)、建材・配管部品、日用品(生活)・化粧品用部品、及び医用(医療・治療)部品として好適に使用される。
- [0137] より具体的には、自動車部品としては、インナーハンドル、フェーエルランクオープナー、シートベルトバックル、アシストラップ、各種スイッチ、ノブ、レバー、クリップなどの内装部品、メーターやコネクターなどの電気系統部品、オーディオ機器やカーナビゲーション機器などの車載電気・電子部品、ウインドウレギュレーターのキャリアープレートに代表される金属と接触する部品、ドアロックアクチュエーター部品、ミラー部品、ワイパーモーターシステム部品、燃料系統の部品などの機構部品が例示できる。
- [0138] 電気・電子部品(機構部品)としては、ポリアセタール樹脂成形品で構成され、かつ金属接点が多数存在する機器の部品又は部材[例えば、カセットテープレコーダーなどのオーディオ機器、VTR(ビデオテープレコーダー)、8mmビデオ、ビデオカメラ

などのビデオ機器、又はコピー機、ファクシミリ、ワードプロセサー、コンピューターなどのOA(オフィスオートメーション)機器、更にはモーター、発条などの駆動力で作動する玩具、電話機、コンピューターなどに付属するキーボードなど]などが例示できる。具体的には、シャーシ(基盤)、ギヤー、レバー、カム、プーリー、軸受けなどが挙げられる。さらに、少なくとも一部がポリアセタール樹脂成形品で構成された光及び磁気メディア部品(例えば、金属薄膜型磁気テープカセット、磁気ディスクカートリッジ、光磁気ディスクカートリッジなど)、更に詳しくは、音楽用メタルテープカセット、デジタルオーディオテープカセット、8mmビデオテープカセット、フロッピー(登録商標)ディスクカートリッジ、ミニディスクカートリッジなどにも適用可能である。光及び磁気メディア部品の具体例としては、テープカセット部品(テープカセットの本体、リール、ハブ、ガイド、ローラー、ストッパー、リッドなど)、ディスクカートリッジ部品(ディスクカートリッジの本体(ケース)、シャッター、クランピングプレートなど)などが挙げられる。

- [0139] さらに、本発明のポリアセタール樹脂成形品は、照明器具、建具、配管、コック、蛇口、トイレ周辺機器部品などの建材・配管部品、ファスナー類(スライドファスナー、スナップファスナー、面ファスナー、レールファスナーなど)、文具、リップクリーム・口紅容器、洗浄器、浄水器、スプレーノズル、スプレー容器、エアゾール容器、一般的な容器、注射針のホルダーなどの広範な生活関係部品・化粧関係部品・医用関係部品に好適に使用される。

実施例

- [0140] 以下に、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。
- [0141] なお、実施例及び比較例において、加工安定性(成形品の変色傾向)、乾式及び湿式での成形品からのホルムアルデヒドの発生量について、以下のようにして評価した。
- [0142] [加工安定性(成形品の色相)]
- 射出成形機を用いて、ポリアセタール樹脂組成物で形成されたペレットから特定形状の平板状の成形品(100mm×40mm×2mm)を成形し、成形品の変色(色相)を目視観察により評価した。

[0143] [湿式での成形品からのホルムアルデヒド発生量及び染み出し性]

平板状試験片(100mm×40mm×2mm;総表面積85.6cm²)を蒸留水50mLを含むポリエチレン製瓶(容量1L)の蓋に2枚吊下げて密閉し、恒温槽内に温度60℃で3時間放置した後、室温で1時間静置した。ポリエチレン製瓶中の水溶液のホルマリン量をJISK0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒド発生量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を算出した。

[0144] さらに、試験後の平板状試験片の成形品の表面を観察し、染み出し物の程度を以下の基準で評価した。

○:全く染み出しが見られない

△:僅かな染み出しが見られる

×:著しい染み出しが見られる。

[0145] [乾式での成形品からのホルムアルデヒド発生量]

試験片(2mm×2mm×50mm)10個(総表面積約40cm²)の樹脂サンプルを密閉容器(容量20mL)に入れ、温度80℃で24時間、恒温槽内で加熱した後、室温に空冷し、蒸留水5mLをシリンジにて注入した。この水溶液のホルムアルデヒド量を、JISK0102, 29(ホルムアルデヒドの項)に従って定量し、表面積当たりのホルムアルデヒドガス発生量($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)を算出した。

[0146] 実施例1〜3及び5〜18

ポリアセタール樹脂コポリマー100重量部に、カルボン酸ヒドラジド、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩、酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、着色剤、耐候(光)安定剤を表1に示す割合でプリブレンドした後、1ヶ所の減圧ベント口を有する30mm径の二軸押出機の主フィード口に投入して熔融混合(押出条件:L/D=35、押出温度=200℃、スクリー回転数=100rpm、ベント真空度=70cmHg(93.1kPa)、吐出量=15Kg/hr、平均滞留時間100秒)し、ペレット状の組成物を調製した。得られたペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、加工安定性(成形品の変色性)、試験片からのホルムアルデヒド発生量の評価を行った。結果を表1及び2に示す。

[0147] 実施例4

ポリアセタール樹脂コポリマー95重量部に、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩、酸化防止剤、加工安定剤を表1に示す割合でプリブレンドした後、1ヶ所の減圧ベント口を有する30mm径の二軸押出機の主フィードロに投入するとともに、ポリアセタール樹脂コポリマー5重量部とカルボン酸ヒドラジド0.1重量部をサイドフィードロより投入して熔融混合し、ペレット状の組成物を調製した。得られたペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、加工安定性(成形品の変色性:色相)、試験片からのホルムアルデヒド発生量の評価を行った。結果を表1に示す。

[0148] 比較例1〜5

尚、比較のために、カルボン酸ヒドラジド化合物を添加しない例(比較例1)、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩を添加しない例(比較例2)、脂肪族カルボン酸ヒドラジド化合物とモノカルボン酸金属塩とを添加した例(比較例3)、芳香族カルボン酸ヒドラジド化合物とモノカルボン酸金属塩とを添加した例(比較例4, 5)について、上記と同様にして評価した。結果を表3に示す。

[0149] [表1]

[0150] [表2]

	実施例					
	13	14	15	16	17	18
ポリアセタル樹脂コポリマー a (重量部)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100
カルボン酸ビドラジド b (重量部)	b-1 0.05	b-1 0.05	b-1 0.10	b-1 0.3	b-1 0.3	b-5 0.3
(ビドラジド多価)カルボン酸金属塩 c (重量部)	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.03	c-1 0.1	c-1 0.1
酸化防止剤 d (重量部)	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.03	d-1 0.03
加工安定剤 e (重量部)	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.1	e-1 0.1
耐熱安定剤 f (重量部)	f-1 0.01	f-2 0.03	f-3 0.03	—	—	—
着色剤 g (重量部)	—	—	—	g-1 0.5	—	—
耐候(光)安定剤 h (重量部)	—	—	—	—	h-1 h-2 0.4 0.2	h-1 h-2 0.4 0.2
加工安定性 (成形品の色相)	白	白	白	黒	白	白
熱劣化ビド発生量 湿式 (μg/cm ²)	0.05	0.06	0.02	0.11	0.20	0.19
熱劣化ビド発生量 乾式 (μg/cm ²)	—	—	—	—	—	—

[0151] [表3]

表 3

	比較例				
	1	2	3	4	5
ポリアセタール樹脂組成物 a (重量部)	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100	a-1 100
カルボン酸ヒドРАЗド b (重量部)	—	b-3 0.1	b-3 0.1	b-4 0.3	b-5 0.3
(ヒドロキシ多価)カルボン酸金属塩 c (重量部)	c-1 0.03	—	c-3 0.03	c-4 0.03	c-5 0.03
酸化防止剤 d (重量部)	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3	d-1 0.3
加工安定剤 e (重量部)	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2	e-1 0.2
耐熱安定剤 f (重量部)	—	—	—	—	—
着色剤 g (重量部)	—	—	—	—	—
耐候(光)安定剤 h (重量部)	—	—	—	—	—
加工安定性(成形品の色相)	白	白	灰白	黄	黄
ホルムアルデヒド発生量 湿式(μg/cm ²)	4.10	0.30	0.30	0.05	0.06
ホルムアルデヒド発生量 乾式(μg/cm ²)	1.60	0.17	—	—	—

表より明らかなように、比較例に比べて、実施例の樹脂組成物は、カルボン酸ヒドРАЗドとヒドロキシ多価カルボン酸ヒドРАЗドとの併用による相乗効果によりホルムアルデヒドの発生量が極めて少ない。そのため、作業及び使用環境を大きく改善できる。さらに、芳香族カルボン酸ヒドРАЗドを使用した場合でも加工安定性に優れ、変色の無い成形品を得ることができる。

[0152] 実施例19

実施例2で得られたポリアセタール樹脂組成物のペレットを1ヶ所のベント口を有する30mm径の二軸押出機の主フィード口に投入して溶融混合(押出条件:L/D=35、押出温度=200℃、スクリー回転数=100rpm、ベント真空度=70cmHg(93

・ 1kPa)、吐出量=15Kg/hr)する方法をもう一度繰り返し、総滞留時間=200秒のペレット状の組成物を調製した。このペレットを用いて、射出成形機により、所定の試験片を成形し、この試験片の色相及びホルムアルデヒド量の評価を行った。その結果、成形品の色相は白色であり、ホルムアルデヒドの発生量は、乾式:0.08 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、湿式:0.14 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

[0153] 実施例20

比較例1で得られたポリアセタール樹脂組成物のペレット(カルボン酸ヒドラジド未含有)100重量部に、0.1重量部のカルボン酸ヒドラジド(b-1)及び0.01重量部のヒドロキシ多価カルボン酸金属塩(c-1)をポリエチレン袋に入れ、ブレンドしてカルボン酸ヒドラジド及びヒドロキシ多価カルボン酸金属塩を混合したポリアセタール樹脂のペレット組成物を得た。この組成物を用いて射出成形機により所定の試験片を成形した。この試験片の色相及びホルムアルデヒド発生量及び染み出し性の評価を行った。その結果、成形品の色相は白色であり、また、ホルムアルデヒド発生量は、乾式:0.02 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、湿式:0.05 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ であった。

[0154] 実施例および比較例で使用したポリアセタール樹脂コポリマー、カルボン酸ヒドラジド化合物、(ヒドロキシ多価)カルボン酸金属塩、酸化防止剤、加工安定剤、耐熱安定剤、着色剤、耐候(光)安定剤は以下の通りである。

[0155] 1. ポリアセタール樹脂コポリマーa

(a-1):ポリアセタール樹脂コポリマー(メルトインデックス=9g/10分)

(a-2):ポリアセタール樹脂コポリマー(メルトインデックス=27g/10分)

尚、上記メルトインデックスは、ASTM-D1238に準じ、190℃、2169gの条件下で求めた値(g/10分)である。

[0156] 2. カルボン酸ヒドラジドb

(b-1):ドデカン二酸ジヒドラジド

(b-2):セバシン酸ジヒドラジド

(b-3):アジピン酸ジヒドラジド

(b-4):イソフタル酸ジヒドラジド

(b-5):2,6-ナフタレンジカルボン酸ジヒドラジド

(b-6): ポリアクリル酸ヒドラジド[大塚化学(株)、アミノポリアクリルアミド、APA(平均分子量1万)]

3. (ヒドロキシ多価)カルボン酸金属塩c

(c-1): クエン酸三カルシウム四水塩

(c-2): クエン酸三マグネシウム九水塩

(c-3): ステアリン酸カルシウム

(c-4): ステアリン酸マグネシウム

(c-5): 酢酸カルシウム。

[0157] 4. 酸化防止剤d

(d-1): トリエチレングリコールビス[3-(3-*t*-ブチル-5-メチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

(d-2): ペンタエリスリトールテトラキス[3-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]

(d-3): 2, 2'-メチレンビス(-4-メチル-6-*t*-ブチルフェノール)。

[0158] 5. 加工安定剤e

(e-1): エチレンビスステアリルアミド

(e-2): ポリエチレンオキシド[分子量: 35000]

(e-3): モンタン酸エステル[東洋ペトロライト(株)製、LUZAWAX-EP]

(e-4): グリセリンモノステアレート。

[0159] 6. 耐熱安定剤(アルカリ土類金属塩、塩基性窒素化合物)f

(f-1): 酸化マグネシウム

(f-2): ビウレア

(f-3): ナイロン6-66-610[デュポン社製、Elvamide 8063 R]。

[0160] 7. 着色剤g

(g-1): カーボンブラック(アセチレンブラック)

8. 耐候(光)安定剤h

(h-1): 2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール

(h-2) :ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケート

請求の範囲

- [1] アルデヒド生成源からアルデヒドの発生を抑制するための抑制剤組成物であって、カルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを含むアルデヒド抑制剤組成物。
- [2] ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩が、ヒドロキシ脂肪族多価カルボン酸と、アルカリ金属、アルカリ土類金属、周期表3A族金属、4A族金属、5A族金属、6A族金属、7A族金属、8族金属、1B族金属、2B族金属、3B族金属及び4B族金属から選択された少なくとも一種の金属との塩である請求項1記載のアルデヒド抑制剤組成物。
- [3] カルボン酸ヒドラジドが、脂肪族カルボン酸ヒドラジド、脂環族カルボン酸ヒドラジド、芳香族カルボン酸ヒドラジド及びダイマー酸又はトリマー酸ヒドラジドから選択された少なくとも一種であり、ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩が、ヒドロキシC₃₋₂₂脂肪族ジ乃至テトラカルボン酸と、アルカリ土類金属との塩である請求項1記載のアルデヒド抑制剤組成物。
- [4] ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩が、クエン酸、リンゴ酸又は酒石酸と、アルカリ土類金属塩との塩である請求項1記載のアルデヒド抑制剤組成物。
- [5] ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩が含水塩である請求項1記載のアルデヒド抑制剤組成物。
- [6] ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩が、クエン酸カルシウム又はクエン酸マグネシウムである請求項1記載のアルデヒド抑制剤組成物。
- [7] ヒドロキシ多価カルボン酸金属塩の割合が、カルボン酸ヒドラジド1重量部に対して、0.01〜100重量部である請求項1記載のアルデヒド抑制剤組成物。
- [8] さらに吸着剤及び樹脂から選択された少なくとも一種を含有する請求項1記載のアルデヒド抑制剤組成物。
- [9] 少なくともカルボン酸ヒドラジドとヒドロキシ多価カルボン酸金属塩とを含むアルデヒド抑制剤成分が基材に保持又は担持されている請求項1記載のアルデヒド抑制剤組成物。
- [10] ポリアセタール樹脂と、カルボン酸ヒドラジド及びヒドロキシ多価カルボン酸金属塩を含み、アルデヒド生成源からアルデヒドの発生を抑制するためのアルデヒド抑制剤組

成物とを含むポリアセタール樹脂組成物。

- [11] アルデヒド抑制剤組成物の割合が、ポリアセタール樹脂100重量部に対して0.001〜20重量部である請求項10記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [12] さらに、酸化防止剤、耐熱安定剤、加工安定剤、耐候(光)安定剤、耐衝撃性改良剤、光沢性制御剤、撓動性改良剤、着色剤及び充填剤から選択された少なくとも一種を含む請求項10記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [13] 酸化防止剤が、ヒンダードフェノール系化合物及びヒンダードアミン系化合物から選択された少なくとも一種である請求項12記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [14] 加工安定剤が、長鎖脂肪酸又はその誘導体、ポリオキシアルキレングリコール及びシリコーン系化合物から成る群より選択された少なくとも一種である請求項12記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [15] 耐熱安定剤が、塩基性窒素化合物、ホスフィン系化合物、有機カルボン酸又は有機カルボン酸金属塩、アルカリ又はアルカリ土類金属化合物、ハイドロタルサイト及びゼオライトから成る群より選択された少なくとも一種である請求項12記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [16] 耐熱安定剤が、モノカルボン酸のアルカリ土類金属塩及びアルカリ土類金属酸化物より選択された少なくとも一種である請求項12記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [17] 耐候(光)安定剤が、ベンゾトリアゾール系化合物、ベンゾフェノン系化合物、芳香族ベンゾエート系化合物、シアノアクリレート系化合物、シュウ酸アニリド系化合物、ヒドロキシアリールー1, 3, 5-トリアジン系化合物及びヒンダードアミン系化合物から成る群より選択された少なくとも一種である請求項12記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [18] 耐衝撃性改良剤が、アクリル系コアシェルポリマー、熱可塑性ポリウレタン系樹脂、スチレン系エラストマー、及び熱可塑性ポリエステル系エラストマーから選択された少なくとも一種である請求項12記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [19] 光沢性制御剤が、アクリル系樹脂及びスチレン系樹脂から選択された少なくとも一種で構成されている請求項12記載の樹脂組成物。
- [20] 撓動性改良剤が、オレフィン系ポリマー、シリコーン系樹脂及びフッ素系樹脂から

選択された少なくとも一種である請求項12記載のポリアセタール樹脂組成物。

- [21] ポリアセタール樹脂のペレットと、アルデヒド抑制剤組成物又はアルデヒド抑制剤組成物を含むマスターバッチとが共存している請求項10記載のポリアセタール樹脂組成物。
- [22] ポリアセタール樹脂と、請求項1記載のアルデヒド抑制剤組成物とを押出機で熔融混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法であって、少なくともカルボン酸ヒドラジドを押出機のサイドフィードロからフィードして混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法。
- [23] ポリアセタール樹脂と、請求項1記載のアルデヒド抑制剤組成物とを押出機で熔融混合するポリアセタール樹脂組成物の製造方法であって、前記押出機における平均滞留時間が300秒以下であるポリアセタール樹脂組成物の製造方法。
- [24] ポリアセタール樹脂と、カルボン酸ヒドラジド及びヒドロキシ多価カルボン酸金属塩を含み、アルデヒド生成源からアルデヒドの発生を抑制するためのアルデヒド抑制剤組成物とを含むポリアセタール樹脂組成物で形成されたポリアセタール樹脂成形品。
- [25] (1)温度80℃で24時間密閉空間で保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm²当り1.0μg以下及び／又は(2)温度60℃、飽和湿度の密閉空間で3時間保存した時、発生ホルムアルデヒド量が成形品の表面積1cm²当り1.2μg以下である請求項24記載のポリアセタール樹脂成形品。
- [26] 成形品が、自動車部品、電気・電子部品、建材・配管部品、生活・化粧品用部品及び医用部品から選択される少なくとも一種である請求項24記載のポリアセタール樹脂成形品。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015699

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08L59/00, C08K5/25, C08K5/092, A61L9/01, B01J20/22//C09K3/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08L59/00, C08K5/25, C08K5/092

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI (L)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2000-26705 A (Polyplastics Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00),	1-3, 5, 7-19, 21-26
Y	Claims; Par. Nos. [0071], [0076], [0084], [0096]; tables 1, 2 (Family: none)	4, 6, 20
X	JP 2000-26704 A (Polyplastics Co., Ltd.), 25 January, 2000 (25.01.00),	1-3, 5, 7-19, 21-26
Y	Claims; Par. Nos. [0058], [0062], [0068] to [0070]; tables 1, 2 (Family: none)	4, 6, 20
X	JP 10-298401 A (Sanyo Chemical Industries, Ltd.),	1-3, 5, 7-19, 21-26
Y	10 November, 1998 (10.11.98), Claims; Par. Nos. [0007] to [0014] (Family: none)	4, 6, 20

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
22 February, 2005 (22.02.05)

Date of mailing of the international search report
05 April, 2005 (05.04.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/015699

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	US 2003/0162912 A1 (Stefan Disch, Kurt Witan, Ernst Hofmann, Klaus Kurz), 28 August, 2003 (28.08.03), Claims; Par. Nos. [0006], [0062]; tables 1, 2 & US 2003/0195280 A1 & WO 02/26884 A1 & WO 02/26885 A1 & JP 2004-510024 A	4, 6, 20

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L59/00、C08K5/25、C08K5/092、A61L9/01、B01J20/22//C09K3/00

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08L59/00、C08K5/25、C08K5/092

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI (L)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2000-26705 A (ポリプラスチックス株式会社) 2000.01.25、特許請求の範囲、【0071】、【0076】、【0084】、【0096】、【表1】、【表2】	1-3、5、7-19、 21-26
Y	(ファミリーなし)	4、6、20
X	J P 2000-26704 A (ポリプラスチックス株式会社) 2000.01.25、特許請求の範囲、【0058】、【0062】、【0068】-【0070】、【表1】、【表2】	1-3、5、7-19、 21-26
Y	(ファミリーなし)	4、6、20

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

22.02.2005

国際調査報告の発送日

05.4.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

佐藤 邦彦

4 J

8215

電話番号 03-3581-1101 内線 6825

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 10-298401 A (三洋化成工業株式会社) 1998. 11. 10、特許請求の範囲、【0007】-【0014】	1-3、5、7-19、 21-26
Y	(ファミリーなし)	4、6、20
Y	US 2003/0162912 A1 (Stefan Disch, Kurt Wit an, Ernst Hofmann, Klaus Kurz)、2003. 08. 28、特許 請求の範囲、[0006]、[0062]、Table 1、Table 2 & US 2003/0195280 A1 & WO 02/26884 A1 & WO 02/26885 A1 & JP 2004-510024 A	4、6、20